

Dyotrope Umlagerungen

Teil A

Umlagerungen von (Silyl)methyl-silyl-äthern:
Beispiele für dyotrope Valenzisomerisierungen

Teil B

Umlagerungen von Silyl(methyl)-alkyl-äthern:
Beispiele für Homolyse mit anchimerer Unterstützung

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Miroslav Kliment
aus Böhmisches Leipa

Marburg/Lahn 1976

Dyotrope Umlagerungen

Teil A

Umlagerungen von (Silyl)methyl-silyl-äthern:
Beispiele für dyotrope Valenzisomerisierungen

Teil B

Umlagerungen von Silyl(methyl)-alkyl-äthern:
Beispiele für Homolyse mit anchimerer Unterstützung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Miroslav Kliment
aus Böhmisches Leipa

Marburg/Lahn 1976



Von dem Fachbereich Chemie der

Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 29.1. 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 11.2. 1976

Berichterstatter : Doz. Dr. M.T. Reetz

Mitberichterstatter: Prof. Dr. R.W. Hoffmann

In Dankbarkeit meiner
lieben Frau

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. M.T. Reetz in der Zeit von Januar 1973 bis Juni 1975 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg und wurde finanziell in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Herrn Dr. M.T. Reetz möchte ich für die zahlreichen wertvollen Anregungen und Unterstützungen bei der Durchführung dieser Arbeit sehr herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINLEITUNG	1
TEIL A	
II. THEORIE DER DYOTROPEN UMLAGERUNGEN	4
2.1. Allgemeine Theorie zu Reaktionen vom Typ I.	4
Aufhebung der Orbitalsymmetrie-Einschränkung	7
Primäre Orbitaleffekte	7
Sekundäre Orbitaleffekte	14
Photochemische Reaktionen	19
III. UMLAGERUNGEN VON (SILYL)METHYL-SILYL-ÄTERN	21
3.1. Synthesen	21
3.2. Thermolysen	25
3.2.1. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten	26
3.3. Mechanistische Untersuchungen	27
3.3.1. Kreuzungsversuche	27
3.3.2. Lösungsmittelleffekte	31
3.3.3. Aktivierungsparameter	32
3.3.4. Stereochemische Untersuchungen	33
3.4. Darstellung und Umlagerung von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethyl- silyl-thioäther	37

3.5.	Diskussion	39
TEIL B		
IV.	SILYL-ALKYL-UMLAGERUNG	48
4.1.a.	Umlagerung von (Silylmethyl)-benzyl-äthern	48
4.1.b.	Umlagerung von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-=allyl-äther	48
4.2.	Synthese von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-=benzyl-äther und Benzyloxy-trimethylsilyl-=diphenylmethan	51
4.3.	Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-=benzyl-äthern bzw. Benzyloxy-trimethylsilyl-=diphenylmethan	52
4.4.	Mechanistische Untersuchungen	54
4.4.1.	Abfangreaktionen	54
4.4.2.	Kreuzungsversuche	56
4.4.3.	Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP).	56
4.4.4.	Aktivierungsparameter und Substituenteneffekte	58
4.4.5.	Lösungsmittelleffekte	58
4.4.6.	Diskussion	59
4.4.7.	Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryl-äther	69
4.4.8.	Synthese und Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-cinnamyl-äther	70
V.	PHOTOLYTISCHE UMLAGERUNGEN	
5.1.	Die Photolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther	73
VI.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	75

VII.	EXPERIMENTELLER TEIL	77
7.1.	Allgemeines	77
7.2.	Silyl-Silyl-Umlagerung	77
7.2.1.	Darstellung von (Silyl)methyl-silyl-äthern bzw. thio-äthern	77
7.2.2.	Kreuzungsversuche	81
7.2.3.	Kinetische Untersuchungen	81
7.3.	Silyl-Alkyl-Umlagerung	85
7.3.1.	Darstellung und Umlagerung von (Silyl)methyl- benzyl-äthern	85
7.3.2.	Kreuzungsversuche	93
7.3.3.	Radikalabfangreaktionen	94
7.3.4.	Aktivierungsparameter	95
7.3.5.	Hammett-Diagramm	95
7.3.6.	Lösungsmittelleffekte	96
7.3.7.	Darstellung und thermisches Verhalten von (9-tert-Butyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther <u>138</u>	96
7.3.8.	Darstellung und thermisches Verhalten von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-methyl-äther <u>150</u>	97
7.4.	Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethyl- silyl-9-fluorenyl)-furfuryl-äther	98
7.4.1.	Umlagerungsgeschwindigkeit der Umlagerung <u>152</u> → <u>153</u>	99
7.5.	Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethyl- silyl-9-fluorenyl)-cinnamyl-äther	99
7.5.1.	Umlagerungsgeschwindigkeit der Umlagerung <u>155</u> → <u>156</u>	100
7.6.	Photolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)- benzyl-äther <u>118</u>	101
	Literaturverzeichnis	102

I. EINLEITUNG

Das von Woodward und Hoffmann¹⁾ in den Jahren 1965 bis 1969 formulierte Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie stellt einen wichtigen Abschnitt in der Geschichte der Chemie dar²⁾. Es bildet die Ausgangsposition für die rasche Entwicklung im Bereich der Mehrzentren-Reaktionen. Die Woodward-Hoffmann-Regeln wurden und werden noch anhand zahlreicher Beispiele sigmatroper Umlagerungen, Cycloadditionen und Gruppenübertragungen, ebenso elektrocyclischer und cheletroper Reaktionen bestätigt.

Zunächst versuchte man in den Studien lediglich die Bestätigung für die Woodward-Hoffmann-Regeln zu finden. Heute konzentriert sich das Interesse mehr und mehr auf die Gestalt und Energie des "Übergangszustandes", sowie auf die Analyse verbotener Prozesse. Es erschienen neue Beiträge von Theoretikern, die sich mit weiteren bzw. verfeinerten Modellen für die Formulierung pericyclischer Prozesse beschäftigen. Es seien als bekannte Beispiele die auf der Molekül-Orbital-Theorie³⁾ basierenden Betrachtungen von Fukui⁴⁾, Dewar⁵⁾ und Zimmermann⁶⁾ erwähnt. Auch die Resonanztheorie wurde herangezogen⁷⁾.

Bislang besitzt der Woodward-Hoffmann-Formalismus⁸⁾ immer noch volle Gültigkeit, aber die Forschungsergebnisse der letzten Jahre zeigen allmählich, daß der Begriff "Erhaltung der Orbitalsymmetrie" keine allgemein gültige Basis hat und heute eher als ein historisch bedingter Terminus zu bezeichnen ist⁹⁾.

In neuerer Zeit sind einige Modelle, speziell das von Goddard¹⁰⁾ beschriebene Prinzip der Kontinuität von Orbitalphasen entwickelt worden, welche theoretisch gut fundiert sind. Sie bieten jedoch in der Praxis keinen Vorteil gegenüber dem Woodward-Hoffmann-Formalismus.

Im Jahre 1972 definierte M.T.Reetz¹¹⁾ eine neue Klasse pericyclischer Reaktionen, die als dyotrope Umlagerungen bezeichnet wurden. Sie beinhalten eine neue Valenzisomerisierung, bei der zwei Gruppen intramolekular wandern.

Die Theorie der dyotropen Umlagerungen wurde mit Hilfe von qualitativen MO-Modellen und SCF-Rechnungen vom Typ MINDO/2 entwickelt¹²⁾. Daraus ergaben sich theoretische Vorstellungen, die als Arbeitshypothesen bei der Suche nach umlagerungsfähigen Verbindungen dienten. Als erstes System wurde die Umlagerung von (Silyl)methyl-allyl-äthern zu (Allyl)methyl-silyl-äthern untersucht, bei der Silyl- und Allylgruppen ihre Plätze vertauschen¹³⁾. Die mechanistische Studie dieses Austauschprozesses zeigte, daß ein Teil der Reaktion tatsächlich intramolekular dyotrop abläuft. Der zweite, kleinere Teil beinhaltet die Freisetzung von Allylradikalen, ein Vorgang, der eine Homolyse unter Nachbargruppenbeteiligung darstellt.

Die vorliegende Arbeit hatte zwei Ziele: Zum ersten sollte ein System gefunden werden, welches streng intramolekular bzw. dyotrop umlagert. Deswegen sollten (Silyl)methyl-silyl-äther synthetisiert werden, in der Hoffnung, daß die beiden Silylgruppen bei der Thermolyse auf Wanderung gehen. Um den Ein-

fluß der stationären Substratatom zu prüfen, sollten die analogen Thio-äther in die Untersuchung miteinbezogen werden.

Das zweite Ziel war die Untersuchung eines Systems, welches nur homolytisch unter achimerer Unterstützung umlagert.

Dieser, sehr selten vorkommende Prozeß, sollte anhand der Thermolyse von (Silyl)methyl-benzyl-äthern studiert werden.

Diese Arbeit beschreibt Synthese und thermische Umlagerung der obigen Verbindungen, sowie die Ergebnisse mechanistischer Studien.

II. THEORIE DER DYOTROPEN UMLAGERUNGEN!

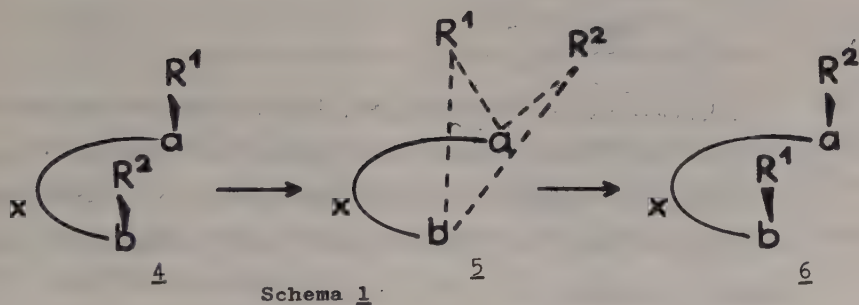
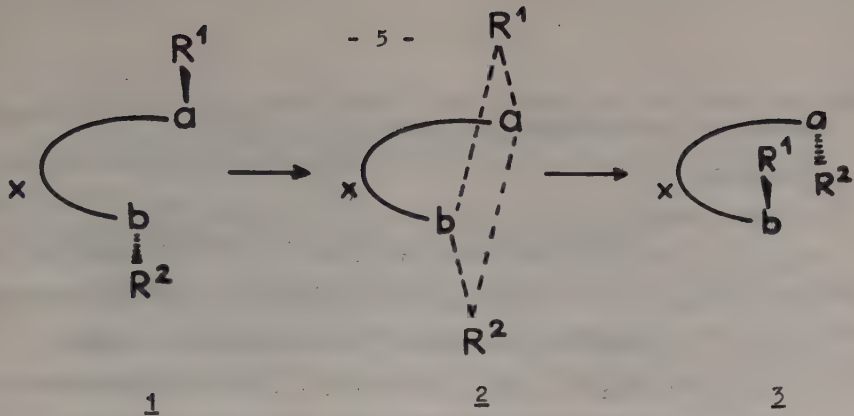
Vor kurzem wurden dyotrope Reaktionen als unkatalysierte Prozesse definiert, bei denen zwei σ -Bindungen gleichzeitig intramolekular konzertiert auf Wanderung gehen¹¹⁾.

Umlagerungen, bei denen zwei σ -Bindungen ihre Positionen vertauschen, wurden als Typ I bezeichnet, solche, die nicht zu einem Positionsaustausch führen, als Typ II. Es handelt sich demnach um eine neue Klasse von Orbitalsymmetrie-gesteuerten Valenzisomerisierungen.

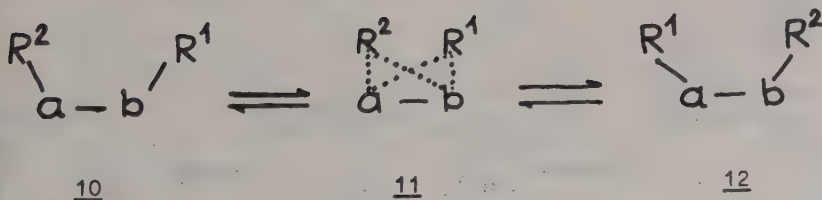
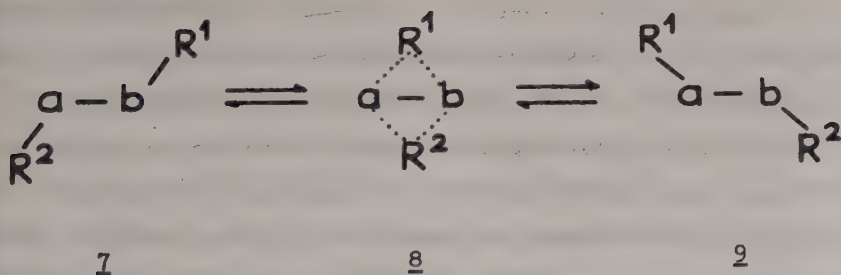
2.1 Allgemeine Theorie zu Reaktionen vom Typ I.

An Umlagerungen vom Typ I sind zwei wandernde Reste und zwei stationäre Atome beteiligt. Schema 1 beschreibt eine allgemeine Formulierung, bei der die stationären Atome (a und b), die die wandernden Gruppen (R_1 und R_2) tragen, durch ein π -System bzw. σ -Bindungen verbunden sind.

Wandern beide Gruppen (R_1 und R_2) suprafacial, führt die Antikonformation 1 zur Inversion der Konfiguration an beiden stationären endständigen Atomen 2, die syn-Konformation 4 zur doppelten Retention der Konfiguration 6. Die Rolle der Orbitalsymmetrie bei dyotropen Umlagerungen läßt sich am einfachsten System zeigen, bei dem die wandernden Gruppen nur durch eine σ -Bindung zwischen den stationären Atomen verbunden sind (Schema 2).



Schema 1

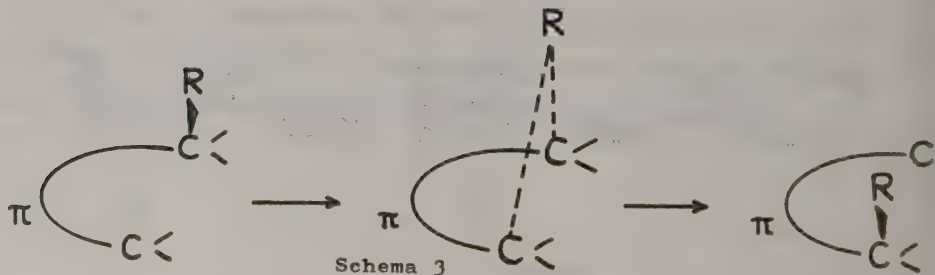


Schema 2

Derartige konzertierte Verschiebungen laufen über vier-Zentren-Übergangszustände ab und sind eindeutig pericyclische Reaktionen, die den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie unterliegen¹⁾. Nimmt man Retention der Konfiguration an beiden wandernden Gruppen an, so ist der anti-Reaktionsweg durch die Woodward-Hoffmann Regeln als thermisch verbotener, photochemisch erlaubter $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Prozeß analysierbar. Der sterisch ungünstigere syn-Reaktionsweg 10 $\rightarrow$ 12 stellt einen thermisch verbotenen $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2]$ -Vorgang dar.

Interessant ist die Tatsache, daß die Analyse mit Hilfe eines Korrelationsdiagrammes zum umgekehrten Ergebnis führt, da das verwendete Symmetrieelement nicht durch eine Bindung geht, die gebrochen oder neu gebildet wird, eine Bedingung für die korrekte Anwendung von Korrelationsdiagrammen^{12,14)}.

Im Schema 1 treten ebenfalls cyclische 4-gliedrige Anordnungen (2 bzw. 5) auf, wobei das zusätzliche π -System nicht im üblichen Sinne direkt an der Reaktion beteiligt ist. Deshalb sollten sich diese Verschiebungen in erster Annäherung so verhalten, wie die in Schema 2. Im Gegensatz zu sigmatropen Umlagerungen, bei denen die Stereochemie der wandernden Gruppen durch die Anzahl der π -Elektronen bestimmt ist (Schema 3), sollte der Verlauf



dyotroper Reaktionen nahezu unabhängig von der Natur des π -Systems sein (sekundäre Orbitaleffekte¹²).

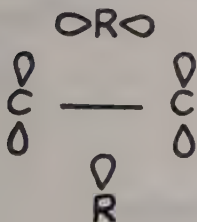
Aufhebung der Orbitalsymmetrie-Einschränkung

In diesem Abschnitt werden theoretische Modelle beschrieben, wonach die von der Orbitalsymmetrie erzwungene Einschränkung aufgehoben wird¹²). Im Lichte dieser Theorie werden die in der Literatur schon bekannten Austauschprozesse diskutiert.

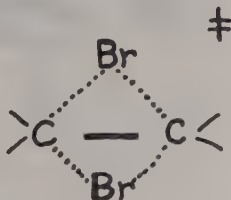
Die thermisch verbotene $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Reaktion kann zu einem thermisch erlaubten Prozeß abgewandelt werden, wenn man die wandernde Gruppe in entsprechender Weise ändert (primärer Orbitaleffekt). Zum anderen kann der Übergangszustand 2 durch Wechselwirkung mit geeigneten π -Systemen stabilisiert werden (sekundärer Orbitaleffekt).

Primäre Orbitaleffekte

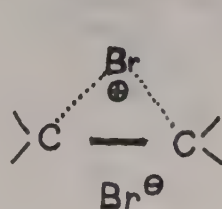
Wenn man eine der Gruppen R antarafacial unter Inversion der Konfiguration wandern läßt, wird aus der ursprünglichen $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ - eine thermisch erlaubte $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Reaktion. Dies ist nur möglich, wenn die wandernde Gruppe wie in 13 über ein p-Orbital verfügt. Allerdings sei bemerkt, daß ein solcher Vorgang sterisch kaum vorstellbar ist.



13

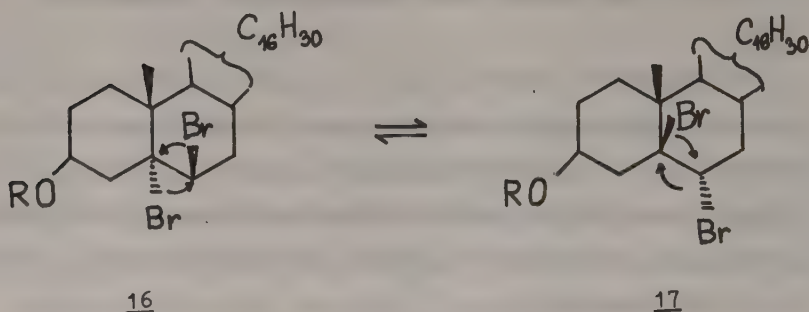


14

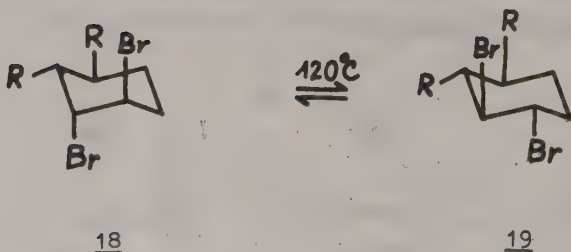


15

Obwohl einige Austauschprozesse bekannt sind, existieren bis heute keine eindeutigen mechanistischen Hinweise, ob es sich um echte dyotrope Umlagerungen handelt. Für die intramolekulare Isomerisierung von 5α , 6β -Dibromsteroiden zu den 5β , 6α -Dibromisomeren (Dibromcholestan) postulierten Gröb und Winstein¹⁵⁾ und Barton¹⁶⁾ einen zweistufigen, ionischen Mechanismus $16 \rightleftharpoons 17$, mit einem Bromium-Ion 15 als Zwischenstufe.

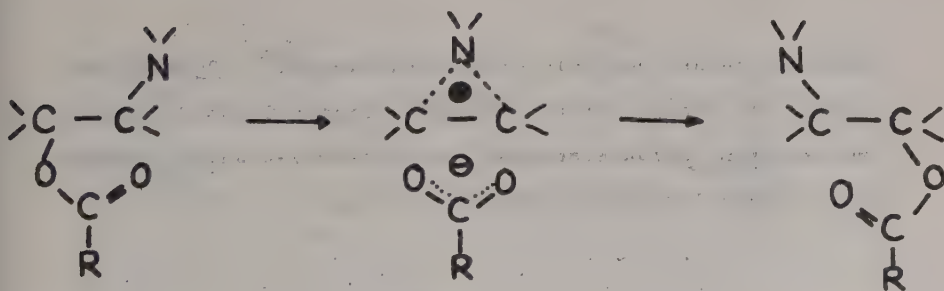


In nicht-ionisierenden Lösungsmitteln, wie Heptan, soll dieser Zweistufenmechanismus in einen vollkommen konzertierten Prozeß 14 übergehen. Die Reaktion wurde kürzlich von Berti¹⁷⁾ erneut untersucht, und zwar für Cyclohexan-Derivate $18 \rightleftharpoons 19$.

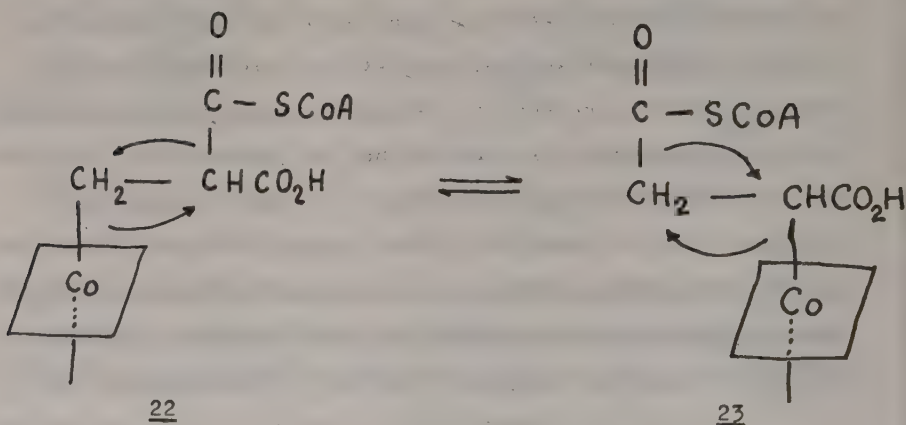


R = H, Alkylester

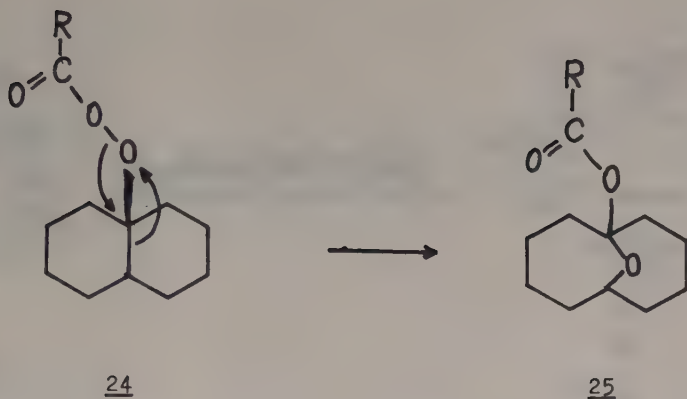
Diese Umlagerung kann durch eine Verschiebung stattfinden, in der eines der Bromatome über ein p-Orbital umlagert (vgl. 13). Es ist ebenfalls denkbar, daß ein einsames Elektronenpaar an der Reaktion teilnimmt. Dabei ist schwierig zu entscheiden, ob ein solcher $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2 + \sigma_s^2]$ -Prozess energetisch gegenüber der $[\sigma_s^2 + \sigma_a^2]$ -Verschiebung begünstigt ist. In jedem Fall ist ein unpolarer konzertierter Mechanismus unwahrscheinlich, da die Reaktion unter sehr milden Bedingungen abläuft. Ein enges, energiereiches und kurzlebiges Ionenpaar 15, welches einer Mulde im Energieprofil entspricht, ist wahrscheinlicher. An diesem Punkt der Reaktion kann noch partielle Orbitalüberlappung beibehalten werden, sie ist aber nicht mehr der bestimmende Faktor, da nun die Ladungstrennung bzw. Ionencharakter ausschlaggebend wird. Barton hat in jüngster Zeit die Studie verwandter Dihalogenverbindungen in Angriff genommen¹⁸⁾. Es gelang ihm, in einem Fall einen intermolekularen Reaktionsablauf nachzuweisen. Andere 1.2-Austauschreaktionen laufen mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls zweistufig bzw. ionisch ab¹⁹⁾, so z.B. die von King beobachtete Umlagerung 20 zu 21²⁰⁾:



Reaktionen dieses Typs gehören zu den Fällen, in denen elektrostatische Faktoren die Beschränkungen der Orbitalsymmetrie in den Hintergrund stellen. Ähnliche Faktoren überwiegen möglicherweise in einer Anzahl von Coenzym B₁₂ katalysierten Isomerisierungen²¹⁾. So entspricht z.B. das Gleichgewicht 22 $\rightleftharpoons$ 23 bei der Isomerisierung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA formal einer dyotropen Umlagerung unter Beteiligung der COSCoA-Gruppe und des kobalthaltigen Restes.

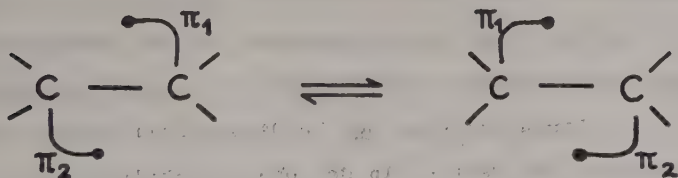


Schließlich sei noch die Criegee-Umlagerung²²⁾ 24 $\rightleftharpoons$ 25 erwähnt, die ebenso formal dyotrop verläuft. Trotz des intramolekularen Verlaufs, scheint eine Heterolyse unter Bildung eines engen Ionenpaares beteiligt zu sein.

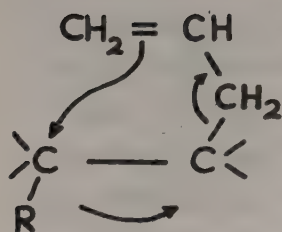


Mechanismen entsprechend Schema 1 oder Schema 2 sind noch nicht nachgewiesen worden.

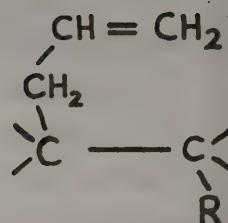
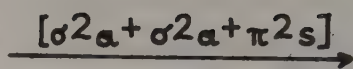
Ein zweiter wichtiger Weg, den $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Prozeß zu verändern, besteht in der Einbeziehung zusätzlicher π -Systeme. Schema 4 zeigt die allgemeine Form, in der zwei solcher π -Systeme wandern. Zwei der vielen thermisch erlaubten Möglichkeiten sind in Schema 5 aufgeführt.



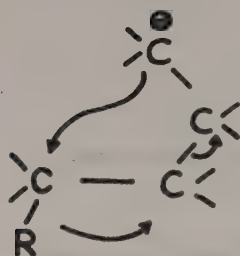
Schema 4



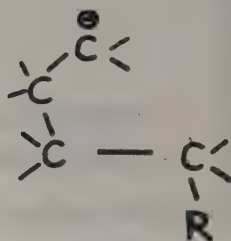
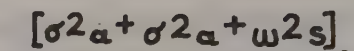
26



27

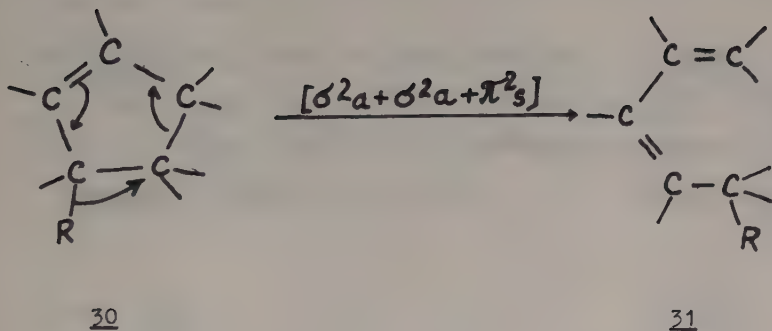


28

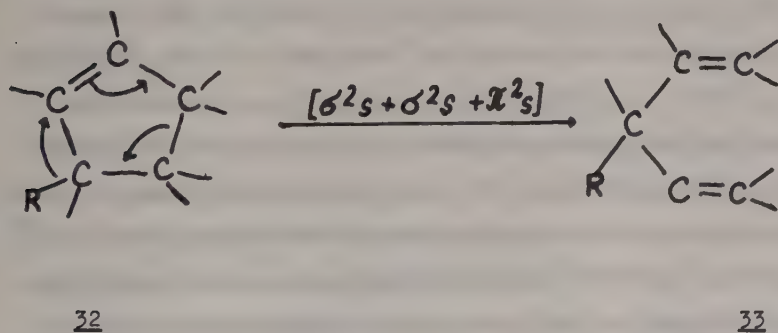


29

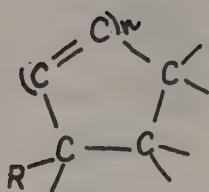
"Über solche Reaktionen ist bislang nichts bekannt. Ähnliche Systeme, bei denen die wandernde Gruppe durch Einbeziehung in ein Ringsystem in eine starre Geometrie gezwungen wird, sind ebenfalls denkbar. Wenn diese Operation auf das erste der beiden abgebildeten Beispiele übertragen wird, kommt man zum eng verwandten Cyclopentensystem 30. In diesem Fall wandert eine der σ -Bindungen (im Rest R) in der oben beschriebenen Art. Die Verschiebung der zweiten σ -Bindung kommt durch Ringöffnung und Bildung einer zusätzlichen Doppelbindung zustande.



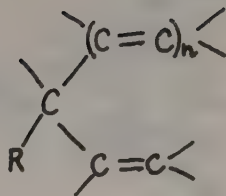
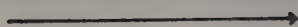
Es ist interessant, daß diesem System ein zweiter Reaktionsweg offen steht, der die Merkmale von dyotropen, sigmatropen und electrocyclischen Reaktionen vereinigt:



Offensichtlich ist die Reaktion $32 \rightarrow 33$ nicht nur auf das Cyclopenten-System beschränkt. Wird Retention der Konfiguration des wandernden Restes $\underline{R}$ und disrotatorische Ringöffnung für $n = \text{ungerade}$ und konrotatorische Ringöffnung für $n = \text{gerade}$ angenommen, so läßt sich folgender, thermisch erlaubter Prozeß formulieren:



34



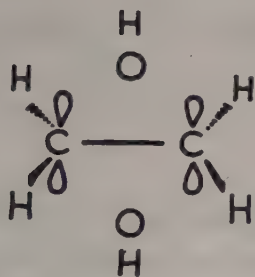
35

Sekundäre Orbital-Effekte¹²⁾

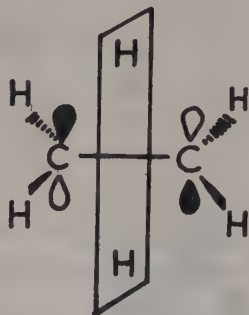
Den viergliedrigen Übergangszustand 8 ($R_1 = R_2 = H$) kann man durch die Wechselwirkung des Äthylens mit zwei Wasserstoffatomen oben und unten der Ebene des π -Systems darstellen 36. Die sechs Wasserstoff- und zwei Kohlenstoffatome führen sieben doppelt besetzte und sieben leere MOs herbei (MO = Molekül-Orbital). Die Form und Energie dieser MOs läßt sich durch die Anwendung von MINDO/2-Rechnungen ermitteln¹²⁾. Das höchst besetzte Orbital (HOMO) besitzt die Form 37. Es fällt auf, daß es mit einer Knotenfläche durch die beiden wandernden Atome gekennzeichnet ist. Dieses π^* -artige Orbital ist dafür verantwortlich, daß der Übergangszustand 8 thermisch verboten ist. Das Ergebnis steht im Einklang mit den Dewar-Zimmermann-Regeln²³⁾, wonach die Übergangszustände thermisch verbotener Prozesse antiaromatischen Charakter besitzen. Laut MINDO/2-Berechnung beträgt die Energiedifferenz

zwischen Äthan mit stabilisierter Konformation und 36 den Wert von $\Delta E = 5.9 \text{ eV}^*)$.

In einer Studie über die Stabilisierung von diboran-artigen Strukturen des Äthans wurden von R.Hoffmann²⁴⁾ ΔE -Werte von 6.7 eV, 7.9 eV und 8.6 eV bei Anwendung von Hückel-, CNDO- bzw. "ab initio"-Verfahren gefunden.



36

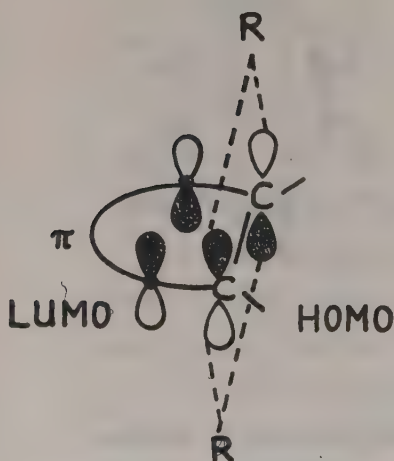


37

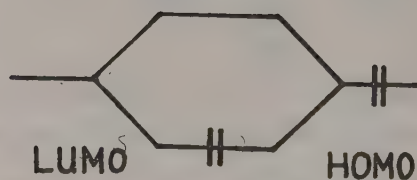
Die ΔE -Werte stimmen zwar nicht exakt überein, entscheidend ist jedoch die Tatsache, daß alle vier Methoden zu einem qualitativ gleichen Ergebnis bezüglich des hohen Energieinhalts von 36 führen. Daraus folgt, daß hier kein thermisch induzierter Wasserstoff-Austausch zu erwarten ist. Diese Beschränkung läßt sich im Rahmen von drei einfachen qualitativen Modellen aufheben, die zu einer Stabilisierung des antiaromatischen Übergangszustands führen. Das Einführen eines π -Systems, das

*) Zugrunde gelegt wurde eine C-C-Bindungslänge von 1.65 Å bzw. C-H-Bindungslänge von 1.09 Å. Die beiden wandernden H-Atome wurden 0.95 Å oberhalb bzw. unterhalb des π -Systems symmetrisch platziert¹²⁾.

über ein leeres anti-symmetrisches Orbital (LUMO) verfügt, an den beiden endständigen stationären Atomen wie in 38, kann das HOMO 37 stabilisieren. 38 führt zu einer energetisch günstigen symmetrie-erlaubten Wechselwirkung (HOMO-LUMO) mit solchen π -Systemen. Möglichkeiten für solche wechselwirkende π -Systeme sind Polyene mit $(4n + 2)$ Elektronen oder einzelne Atome, die über leere d-Orbitale verfügen (z.B. ein SO_2 Rest).



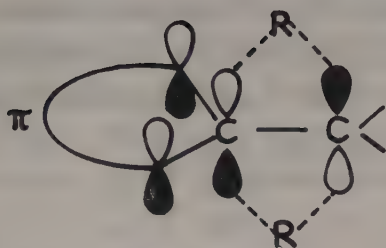
38



39

Abb. 1 Stabilisierende Wechselwirkung zwischen π -Kette (LUMO) und Pericyclus (HOMO).

Falls die beiden Enden des π -Systems an eines der beiden stationären Atome gebunden sind (40), kann es ebenfalls zu einer Stabilisierung kommen, jedoch unter der Voraussetzung, daß die π -Kette über ein symmetrisches LUMO verfügt. Hier kommen Polyene mit $4n$ π -Elektronen in Frage.



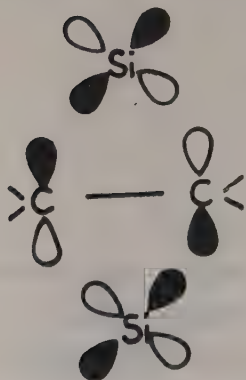
(LUMO) (HOMO)

40

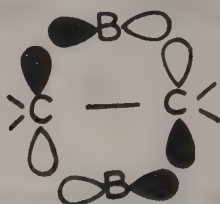
Aus der Analyse^{*)} kann man deutlich sehen, daß die angeschlossenen π -Systeme am Reaktionsverlauf nicht direkt beteiligt sind. Sie treten mit dem Pericyclus lediglich in Wechselwirkung. Dem entspricht die allgemeine Formulierung 1 $\rightarrow$ 3 und 4 $\rightarrow$ 6. Auch hier ist der viergliedrige Pericyclus durch die stationären Atome (a und b) und die wandernden Gruppen (R_1 und R_2) gegeben. Es handelt sich hier auch um einen $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Prozess (laut SCF-Berechnungen, besitzt auch hier der "Übergangszustand antbindenden Charakter). Das π -System stellt nur eine zusätzliche Störung dar, ohne direkt in die Reaktion einzugreifen.

^{*)}Die hier diskutierten Stabilisierungsmöglichkeiten eines antiaromatischen "Übergangszustandes beruhen auf der einfachen Störungstheorie. Eine weitere Betrachtungsweise wäre durch Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen möglich. Da dieser Abschnitt zum Ziel hat, Arbeitshypothesen für experimentelle Studien zu entwickeln, sei auf eine verfeinerte Analyse verzichtet.

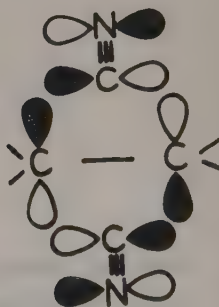
Schließlich können wandernde Gruppen, die über tiefliegende, leere Orbitale der richtigen Symmetrie verfügen, das MO des Pericyclus stabilisieren. Als Beispiel seien Silicium (leere d-Orbitale), Bor (leere p-Orbitale) und Cyan (leere π^* -Orbitale) genannt (41, 42, 43).



41



42



43

Weitere Faktoren¹²⁾: Der gleichzeitige Bruch von zwei σ -Bindungen ist in organischen Reaktionen keineswegs selten. Olefinbildende Eliminierungen, Cycloreversionen und Gruppenübertragungen sind Beispiele. In diesen Fällen, so auch bei dyotropen Reaktionen, ist der Bindungsbruch von Bindungsbildung begleitet. Der gleichzeitige Bruch von zwei Bindungen wird jedoch gewöhnlich als energetisch ungünstiger Prozess betrachtet²⁵⁾.

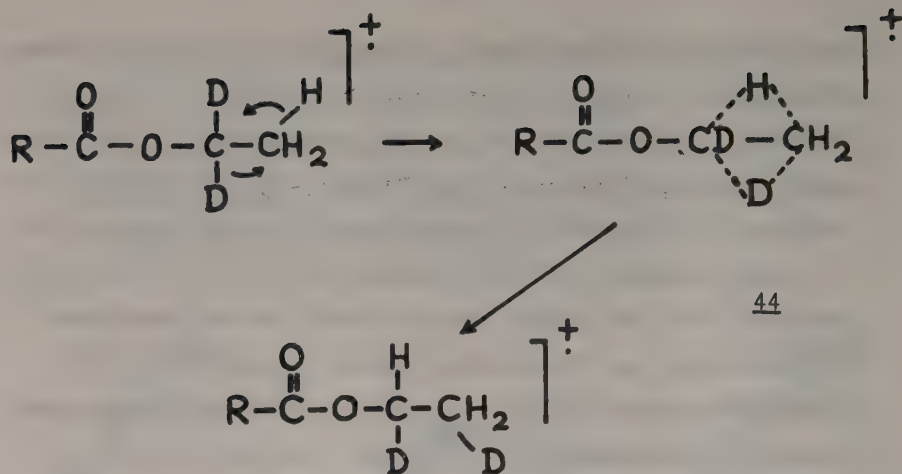
Nach der Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM) der unimolekularen Reaktionen²⁶⁾ ist die intramolekulare Übertragung von Energie zwischen Vibrationsfreiheitsgraden in thermisch

aktivierten Molekülen schnell, verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Bindungen am Sattelpunkt der Reaktionskoordinate in demselben Ausmaße gestreckt sind, gering. Deshalb wird für dyotrope Reaktionen ein nicht völlig symmetrischer Verlauf erwartet. Es ist wahrscheinlich, daß im "Übergangszustand eine Bindung stark gestreckt ist, die andere weniger stark. Es ist anzunehmen, daß das Ausmaß der Verzögerung umgekehrt proportional der Vibrationskopplung ist. Diese, auf der statistischen Mechanik beruhende Einschränkung, sollte einen wichtigen Einfluß auf die Geometrie des "Übergangszustandes haben.

Photochemische Reaktionen:

Es wird normalerweise angenommen, daß sich die Auswahlregeln bei photochemisch induzierten Reaktionen umkehren. Deshalb sollte, wie schon erwähnt, der $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2]$ -Prozeß photochemisch erlaubt sein. Bis heute wurden keine photochemischen Reaktionen dieses Typs postuliert. Jedoch wurden durch Elektronenstoß induzierte Umlagerungen studiert.

Für den H-D Austausch, der bei "Äthylpropionaten und Acetaten beobachtet wurde, wurde ein viergliedriger "Übergangszustand 44 postuliert²⁷⁾.

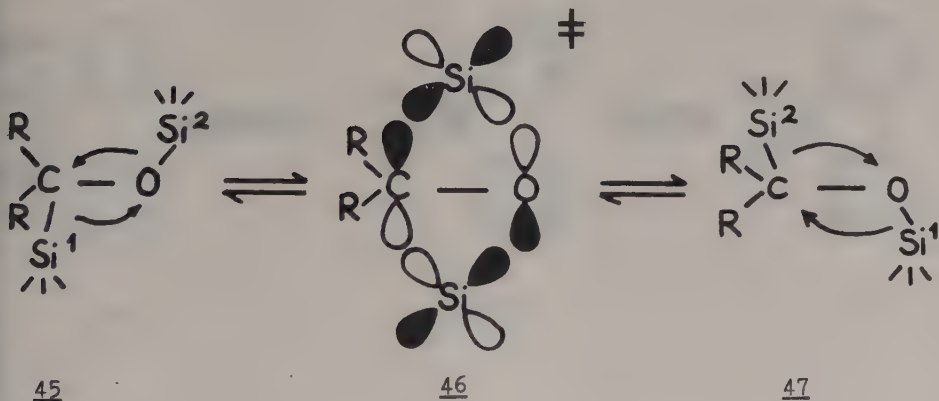


Die Existenz von elektronisch angeregten Zuständen in der Massenspektroskopie ist wohl bekannt²⁸⁾. Die Beteiligung von elektronisch angeregten Zuständen in der oben angeführten cyclischen Umlagerung steht im Einklang mit der Theorie der dyotropen Reaktionen. Allerdings ist die genaue Anwendung der Orbitalsymmetrie in der Massenspektroskopie schwierig, da die Art des angeregten Zustands normalerweise nicht bekannt ist²⁹⁾.

III. UMLAGERUNGEN VON (SILYL)METHYL-SILYL-ÄTHERN

3.1. Synthesen

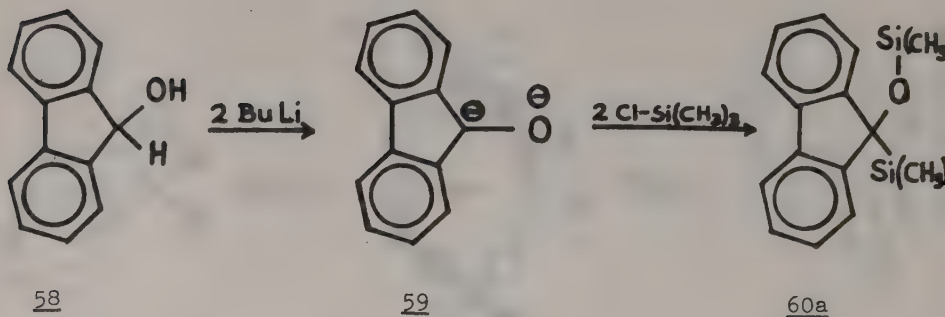
Wie schon erwähnt, führt die Verwendung von wandernden Gruppen, die über zusätzliche leere d-Orbitale der richtigen Symmetrie verfügen, zu einem symmetrie-erlaubten Prozeß. Deswegen wurden Äther des Typs 45 bzw. 47 synthetisiert, in der Erwartung, daß die über leere tiefliegende d-Orbitale verfügende Silylgruppen³⁰⁾ bei der Thermolyse ihre Plätze vertauschen.



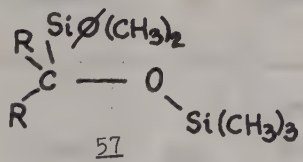
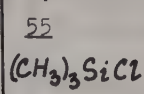
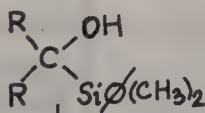
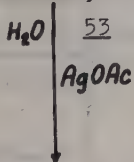
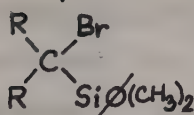
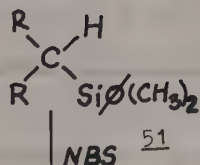
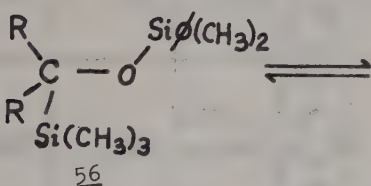
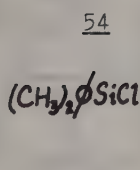
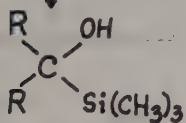
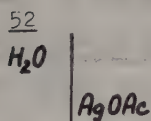
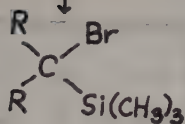
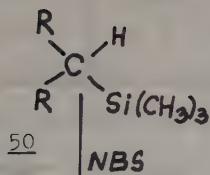
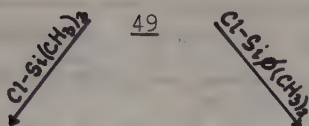
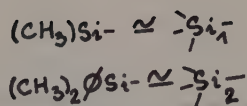
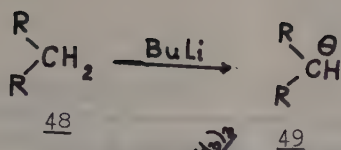
Dabei dürfte im Übergangszustand bei einer doppelten Silylgruppenwanderung ein besetztes π^* -artiges MO auftreten (vgl. Schema 1), das hier nicht mit dem π^* -Orbital des Äthylens (vgl. 37) vergleichbar ist, sondern mit dem eines Ketons (vgl. 46). Daher dürfte der anti-bindende Charakter des Übergangszustandes weniger ausgeprägt sein. Außerdem ist die Wanderungsfreudigkeit der Silylgruppen bei sigmatropen Umlagerungen zu betonen³¹⁾; deshalb ist die Vermutung, daß sie auch zu dyo-

tropen Prozessen befähigt sind, naheliegend. Da die (Silyl)-methyl-silyl-äther mit verschiedenen Silylgruppen nicht bekannt waren, mußte ein Syntheseweg gefunden werden, dessen Übersicht in Schema 6 wiedergegeben ist.

Bei der Darstellung von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 60a, bei dem die Silylgruppen identisch sind, ließ sich neben den in Schema 6 abgebildeten Verfahren mit Erfolg auch folgendes Eintopfverfahren anwenden:

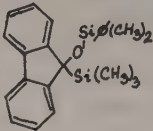
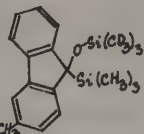
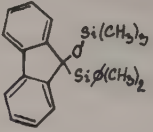
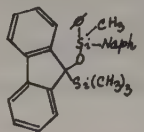
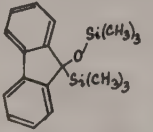
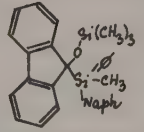
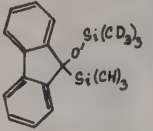
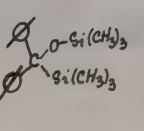
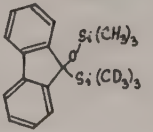
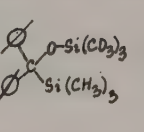
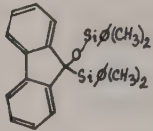
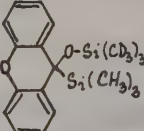
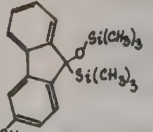
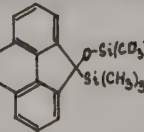


Um Kreuzungsversuche durchzuführen bzw. stereochemische Fragen zu prüfen, synthetisierte man eine Reihe dazu geeigneter Silyläther, deren Struktur durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten festgelegt wurde. Die in dieser Arbeit dargestellten bzw. von Plachky und Reetz³²⁾ synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 1 abgebildet.



Schema 6

$\text{R} + \text{R} = o,o'$ -Biphenylylen $\approx$ Aromat

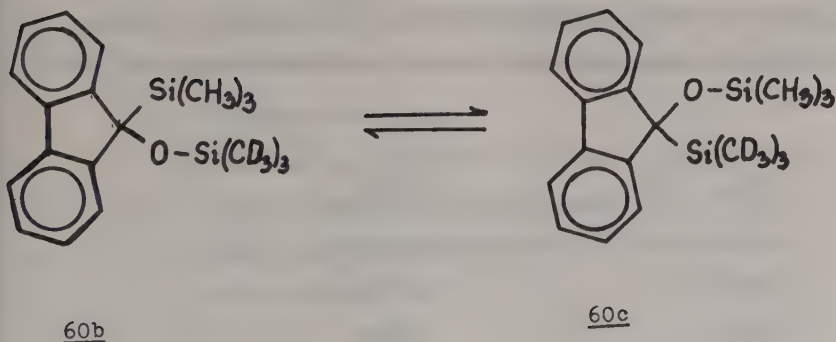
Struktur	Bezeichnung	Literatur	Struktur	Bezeichnung	Literatur
	<u>56</u>	Diese Arbeit		<u>62b</u>	Greif
	<u>57</u>	Diese Arbeit		<u>63</u>	Reetz
	<u>60a</u>	Diese Arbeit		<u>64</u>	Reetz
	<u>60b</u>	Plachky		<u>65a</u>	Diese Arbeit
	<u>60c</u>	Plachky		<u>65b</u>	Plachky
	<u>61</u>	Diese Arbeit		<u>66</u>	Plachky
	<u>62a</u>	Greif		<u>67</u>	Plachky

Tab. 1 Dargestellte (Silyl)methyl-silyl-äther

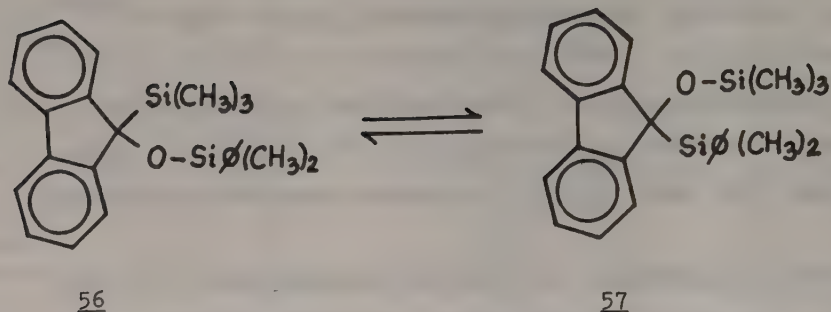
3.2. Thermolysen

Beim Erhitzen von 56 in abs. inerten Lösungsmitteln (z.B. Benzol oder Dekalin) auf 140-180°C, erhält man tatsächlich das gewünschte Umlagerungsprodukt 57, wobei sich ein Gleichgewicht 56 $\rightleftharpoons$ 57 einstellt. Thermolysiert man den unabhängig dargestellten "Äther" 57, so kommt man bei den gleichen Bedingungen zu demselben Gleichgewicht. Die Bildung von Nebenprodukten wurde auch unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Daß bei Silyl-Äthern mit zwei gleichen Silylgruppen (z.B. 60a) ebenfalls ein Silyl-Silyl-Austausch stattfindet, kann man durch die Darstellung und thermische Umlagerung von der Isotopenverbindung 60b beweisen, dabei stellt sich ein Gleichgewicht 60b $\rightleftharpoons$ 60c mit Gleichgewichtskonstante $K = 1.0$ im Temperaturbereich 140-180°C ein³²⁾.



3.2.1. Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57

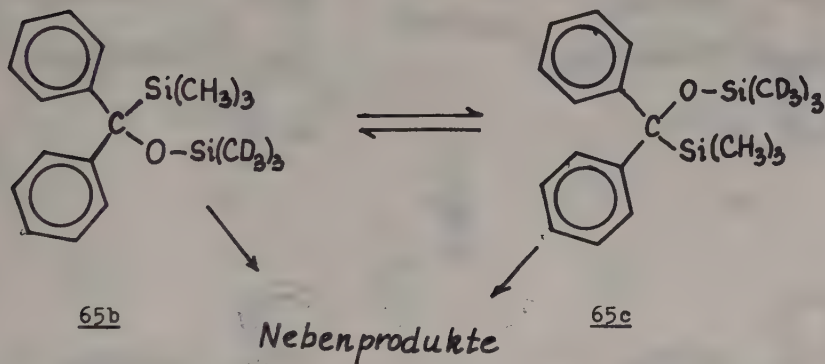


Die oben abgebildete Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57 wurde bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 140-175°C bis zum Gleichgewicht gebracht und die Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Man benutzte sowohl 56 als auch 57 als Ausgangsverbindung und kam bei der selben Temperatur jeweils zu dem selben Gleichgewicht. Man faßte die Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ für k_1 entspr. 56 $\rightarrow$ 57 in der Tab. 2 zusammen (für k_1 entspr. 57 $\rightarrow$ 56 haben die Gleichgewichtskonstanten jeweils den reciproken Wert).

Temp. °C	$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$
143.8	0.850
153.7	0.878
164.1	0.890
173.8	0.895

Tab. 2 Thermodynamische Daten der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57

Dagegen zeigte sich bei der Umlagerung 65b und 65c ein starker Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit³²⁾. Man benötigte Temperaturen um 230-235°C, um überhaupt die Umlagerung in Gang zu bringen. Neben erheblichen Mengen von Nebenprodukten entstehen ca. 10-15% der Umlagerungsprodukte 65c bzw. 65b.



3.3. Mechanistische Untersuchungen

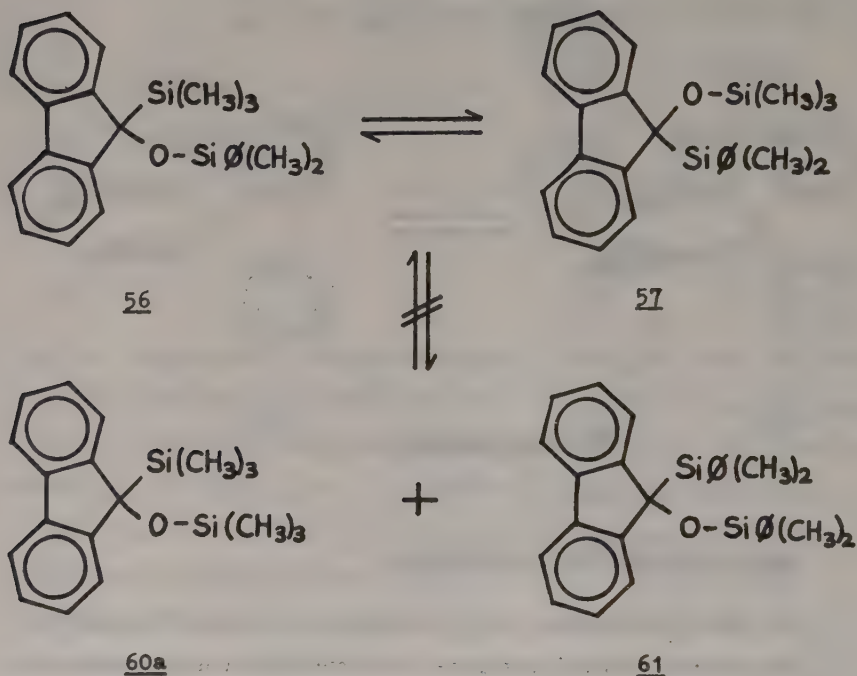
Um den Mechanismus der Valenzisomerisierung (Abschnitt 3.2.) zu klären, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Kreuzungsversuche.
2. Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit.
3. Aktivierungsparameter.
4. Stereochemie.

3.3.1. Kreuzungsversuche

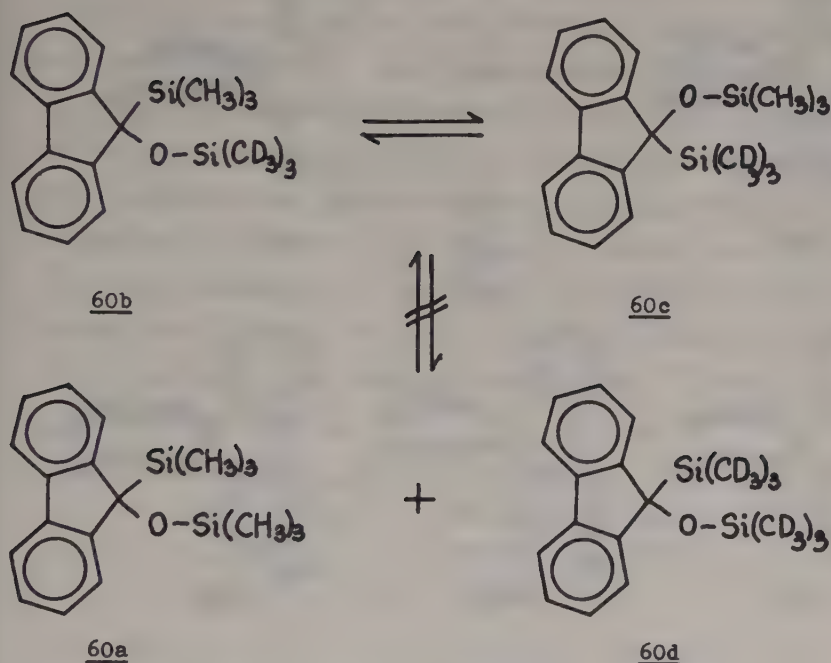
Die Analysenergebnisse des Thermolysats von 56 & 57 liefern den ersten Hinweis dafür, daß die Umlagerung rein intramolekular verläuft. Die Thermolyse von 56 bzw. 57 führt

nur zu 57 bzw. 56, wobei Kreuzungsprodukte 60a bzw. 61 auch nach längerem Erhitzen (bei 180°C) über 20 Halbwertszeiten nicht nachweisbar sind.



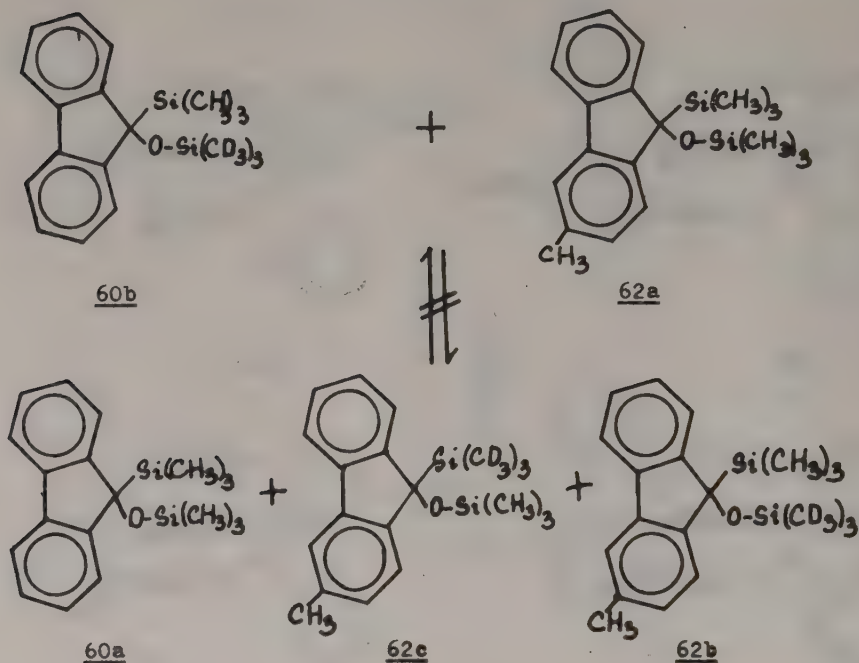
Das Ergebnis kann jedoch nicht als Beweis für den intramolekularen Verlauf angesehen werden, da eine thermodynamisch bevorzugte Lage des Gleichgewichts ($\text{56} + \text{57} \rightleftharpoons \text{60a} + \text{61}$) denkbar ist. Diese kaum zu erwartende Möglichkeit wurde mit Sicherheit dadurch ausgeschlossen, daß man die Äther 60a und 61, bei denen $\text{>Si}_1 = \text{>Si}_2$, unabhängig synthetisierte und deren 1:1 molare Mischung unter denselben Bedingungen der Thermolyse unterwarf. Dabei entstanden weder 56 noch 57.

Ebenfalls beweiskräftig ist der Kreuzungsversuch mit dem deuterierten Äther 60b. Nachdem man diesen Äther über 30 Halbwertszeiten bei 180°C thermolysierte, war kein Kreuzungsprodukt massenspektroskopisch nachzuweisen:³²⁾



Ein einseitiges Gleichgewicht $\text{60b} + \text{60c} \rightleftharpoons \text{60a} + \text{60d}$ kommt hier nicht in Frage, da es sich lediglich um isotope Verbindungen handelt, bei denen sterische oder induktive Effekte keine ausschlaggebende Rolle spielen. Diese beiden Kreuzungsversuche liefern also den Beweis, daß die an der Umlagerung beteiligten Silylgruppen während der Thermolyse nicht voneinander getrennt werden.

Die Annahme, daß sich die beiden Silylgruppen gemeinsam vom Substrat (Fluorenyliden) lösen, wurde durch einen zusätzlichen Kreuzungsversuch ausgeschlossen:



Die Thermolyse einer 1:1 molaren Mischung von 60b und 62a führte nicht zu den Kreuzungsprodukten 62b(c) bzw. 60a, wie anhand von Kernresonanz- bzw. massenspektroskopischen Untersuchungen am Thermolysegemisch (über 30 Halbwertszeiten/180°C) zu ersehen war.

3.3.2 Lösungsmittelleffekte

Wenn im ⁿÜbergangszustand einer Reaktion Ionen oder Zwitterionen auftreten, hat die Polarität des Lösungsmittels einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit³³⁾. Falls bei der doppelten Silylwanderung der ⁿÜbergangszustand ionischen Charakter haben sollte, so müßte sich bei der Anwendung eines polaren Lösungsmittels, unter sonst gleichen Bedingungen, ein hoher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. Um dies bei diesem Reaktionstyp zu überprüfen, wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_1) der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57 in Benzol, o-Dichlorbenzol und Acetonitril bei 175°C ermittelt. Die kinetischen Messungen wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt (s. exp. Teil). In allen Fällen wurde ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gefunden. Tab. 3 faßt die k_{rel} -Werte zusammen:

	Benzol	o-Dichlor= benzol	Aceto= nitril
k_{rel}	1.0	1.8	2.8

Tab. 3 k_{rel} -Werte der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Bei Verwendung des stark polaren Acetonitrils³³⁾ als Lösungsmittel nimmt die relative Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante bezogen auf Benzol nur um einen Faktor von 3.5 zu (s. Tab. 3). Das macht das Auftreten von Ionen oder Zwitter-

ionen im Übergangszustand der Umlagerung unwahrscheinlich. Bei vielen nichtionischen bzw. synchron-ablaufenden Reaktionen kann man eine wesentlich höhere Lösungsmittelabhängigkeit beobachten³⁴⁾.

3.3.3. Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsparameter der doppelten Silylwanderung wurden im Temperaturbereich 143°-174°C in Benzol am System 56 $\rightleftharpoons$ 57 ermittelt. Von den in Tab. 4 enthaltenen Werten der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_{-1} , sowie der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, lassen sich folgende Aktivierungsparameter, bezogen auf k_1 , berechnen (Tab. 5):

Temp. °C	k_1	k_{-1}
143.8	$4.57 \cdot 10^{-5}$	$5.38 \cdot 10^{-5}$
153.7	$1.19 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-4}$
164.1	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$
173.8	$5.64 \cdot 10^{-4}$	$6.31 \cdot 10^{-4}$

Tab. 4 Kinetische Daten der Umlagerung 56 $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$ 57

E_a (Arrhenius)	=	31.1 ± 0.6 kcal/mol
$\Delta H^\ddagger$	=	30.3 ± 0.6 kcal/mol
$\Delta S^\ddagger$	=	-8.6 ± 0.8 cal $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ grad $^{-1}$

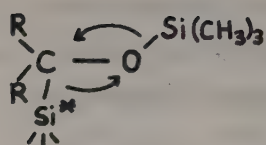
Tab. 5 Aktivierungsparameter der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57

Pericyclische Reaktionen haben im allgemeinen E_a -Werte im Bereich von 15-40 kcal/mol²⁾. Demnach ist der gefundene E_a -Wert von 31.1 kcal/mol (s. Tab. 4) nicht ungewöhnlich. Außerdem ist der negative Entropie-Faktor ($\Delta S^\ddagger = -8.6$ cal/mol · grad) ein Hinweis dafür, daß Freiheitsgrade im "Übergangszustand eingeschränkt werden"³⁵⁾.

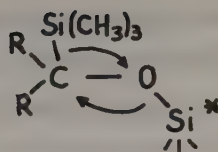
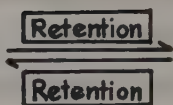
3.3.4. Stereochemische Untersuchungen

Die doppelte Silylgruppen-Wanderung beinhaltet eine reichhaltige stereochemische Problematik. Sowohl die Silylgruppe als auch das stationäre C-Atom ist zu berücksichtigen. Stereospezifisches Verhalten der wandernden Silylgruppen würde beweisen, daß im "Übergangszustand keine "selbständigen" Silyl-Radikale bzw. Silyl-Ionen auftreten. Die Stereochemie der wandernden Silylgruppen wurde von M.T.Reetz durch die in Schema 7 abgebildete Reaktionssequenz bestimmt³⁶⁾. Das Ergebnis zeigt, daß die Wanderung der Silylgruppe vom C- zum O-Atom unter Retention der Konfiguration verläuft. Da die Umlagerung reversibel ist, folgt, daß die Rückwanderung vom O- zum C-Atom gleichfalls mit Retention der Konfiguration abläuft.

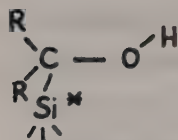
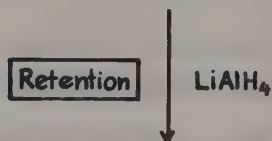
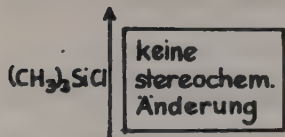
Was die Stereochemie am C-Atom anbelangt, so ist in Folge des in Abschnitt 2.1. beschriebenen Modells Inversion der Konfiguration zu erwarten. Das bedeutet, daß jeder Umlagerungsvorgang durch das Umlappen der Substituenten R_1 und R_2 (Walden-Umkehr) gekennzeichnet ist:



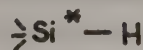
64



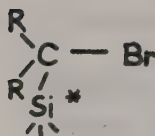
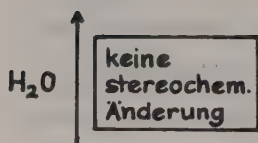
63



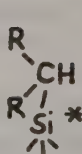
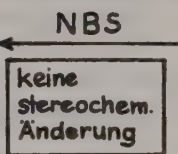
72



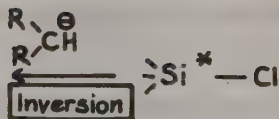
68



71



70

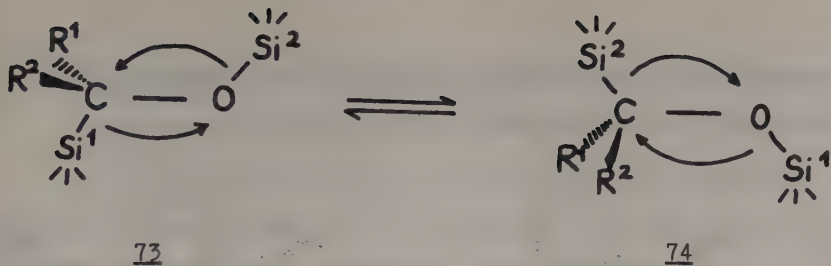


69



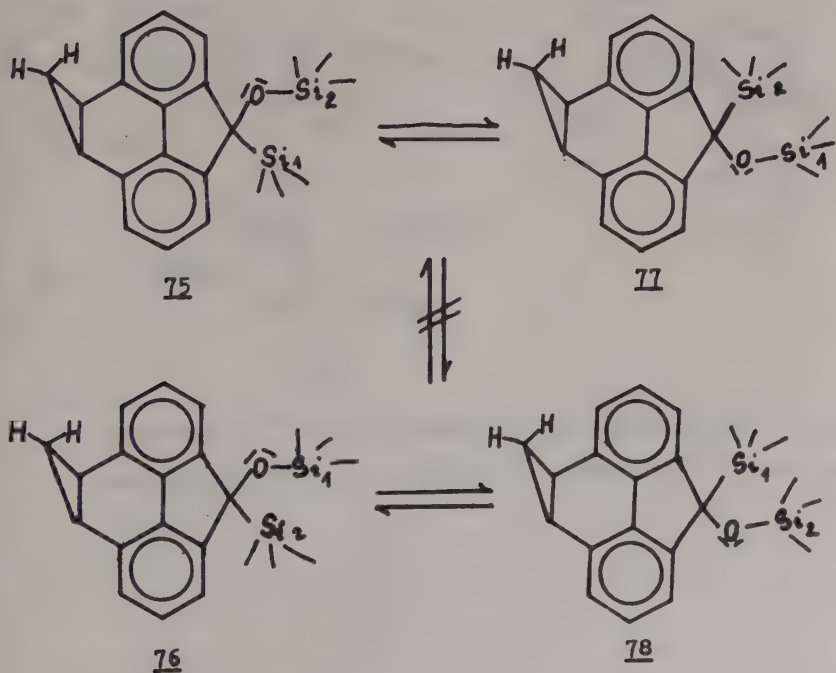
$\text{Si}^* = \text{Methylphenyl} - 1\text{-naphthyl} - \text{silyl}$

$\text{R,R} = \text{o,o}' - \text{Biphenylen}$

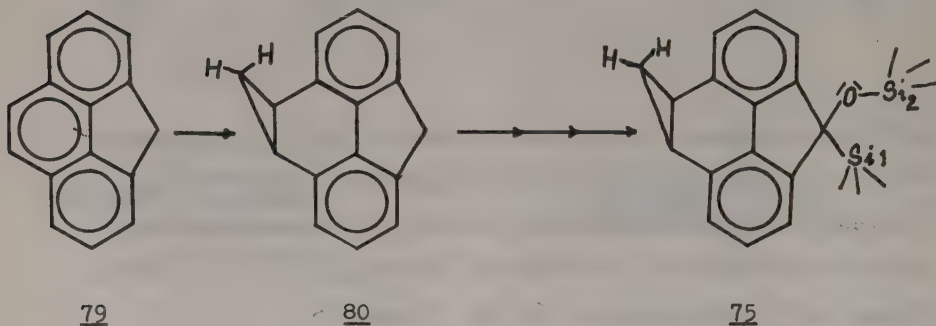


Um dieses Umklappen nachweisen zu können, wurden Verbindungen des Typs 75 bzw. 77 in Betracht gezogen. Sie enthalten das Fluorenyl-Substrat und zugleich einen als "Sonde" dienenden Cyclopropyl-Rest. Bei Inversion am fluorenyl-C(9)-Atom dürfte 75 nur zu 77 führen, nicht aber zu 76 oder 78.

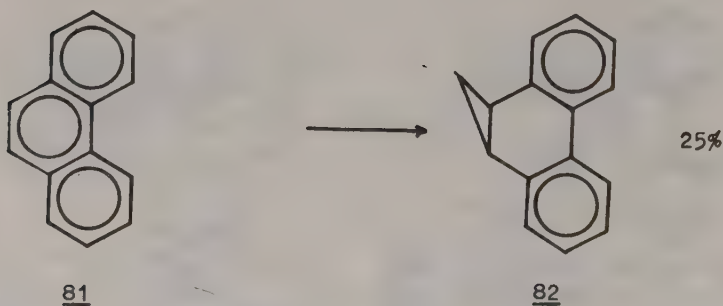
Die Analyse des Thermolysats von 75 ließe sich NMR-spektroskopisch, gegebenenfalls mit Hilfe von Shift-Reagenzien, durchführen.



Ausgangspunkt der Untersuchung war Methylenphenanthren 79, welches zu 80 cyclopropaniert werden sollte.



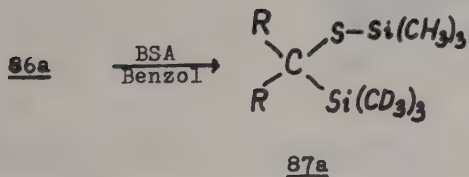
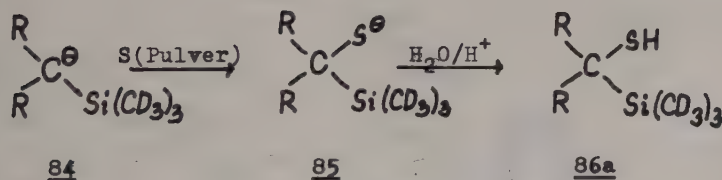
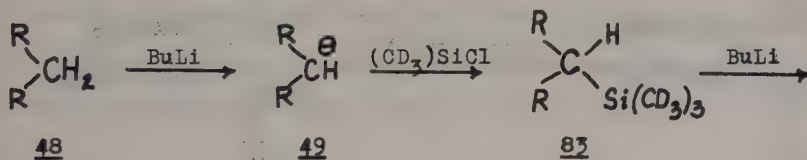
Obwohl analoge Reaktionen am Phenanthren bekannt sind^{37,38)} (81 $\rightarrow$ 82), gelang es nicht, 79 in 80 zu überführen.



Weder eine CH_2 -Addition nach Simmons-Smith³⁷⁾, noch eine CBr_2 -Addition nach Makosza gelang in befriedigenden Ausbeuten.

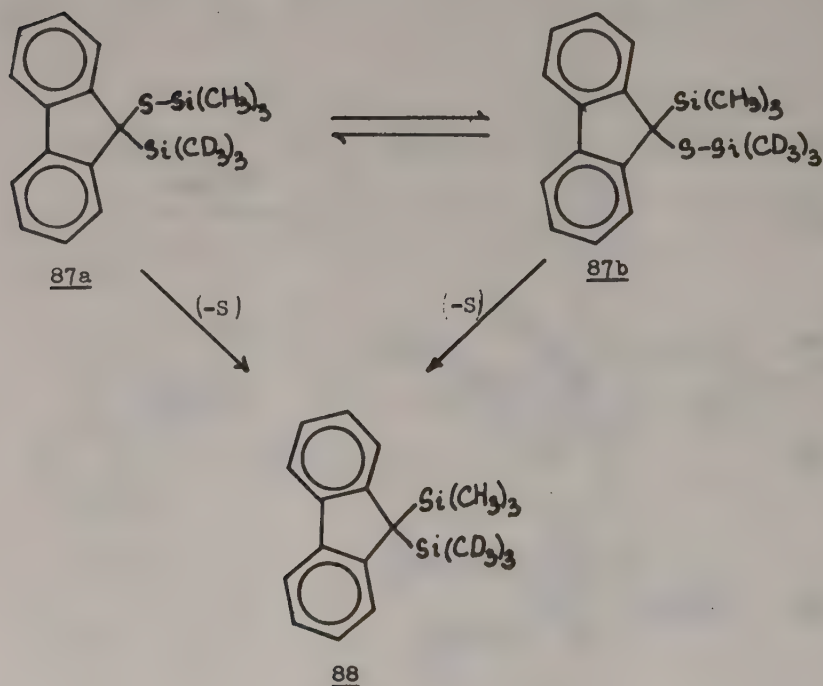
3.4. Darstellung und Umlagerung von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-thioäther

Zur Prüfung der Frage, ob die doppelte Silylwanderung auch bei Systemen mit anderen Heteroatomen abläuft, wurde der Silylthioäther 87a nach folgendem Schema synthetisiert:



R,R = o,o'-Biphenylylen

Der Thioäther 87a wurde der Thermolyse unterworfen. Es zeigte sich jedoch, daß er bei denselben Bedingungen, (140-180°C) bei denen der Äther 60b $\rightleftharpoons$ 60c mühelos umlagert, nicht umlagerungsfähig war. Erst bei Temperaturen über 210°C konnte man die Silyl-Silyl-Umlagerung beobachten, die aber gleichzeitig von Schwefelabspaltung begleitet war.

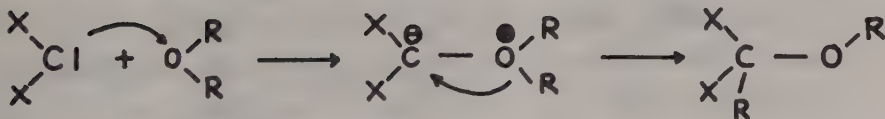


Die Geschwindigkeit der Umlagerung 87a $\rightleftharpoons$ 87b wurde bei 230°C grob vermessen. Das Ergebnis zeigte, daß die Umlagerung bei diesem Thioäther im Vergleich mit entsprechendem Äther 60b 10^4 x langsamer verläuft. Die Schwefelabspaltung verläuft hier mit vergleichbarer Geschwindigkeit.

3.5. Diskussion

Außer einem konzertierten Mechanismus für die Umlagerung 45 $\rightleftharpoons$ 47 lassen sich noch folgende Reaktionswege (Schema 8) in Betracht ziehen.

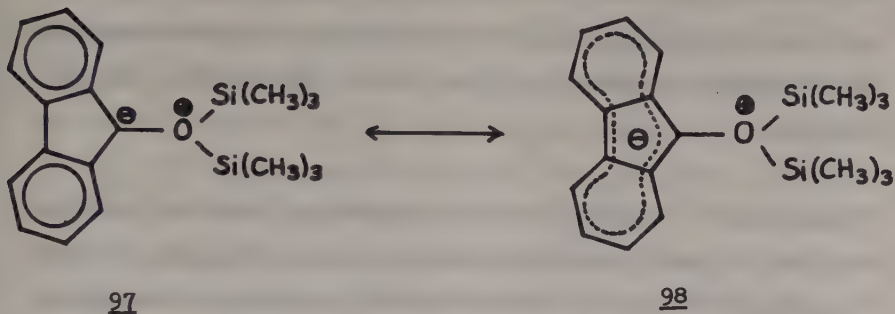
Weg A beinhaltet die geschwindigkeitsbestimmende Wanderung der Si-Gruppe zum neutralen O-Atom, wobei ein Sauerstoff-Ylid 89 gebildet wird, das im zweiten Schritt rasch zum Produkt bzw. zur Ausgangsverbindung umlagert. Sauerstoffylide können nicht isoliert werden, sie lassen sich aber bekanntlich in situ durch Carben-Addition an bestimmte "Äther erzeugen, die sofort durch Umlagerung stabilisiert werden³⁹⁾ (vgl. Schema 2).



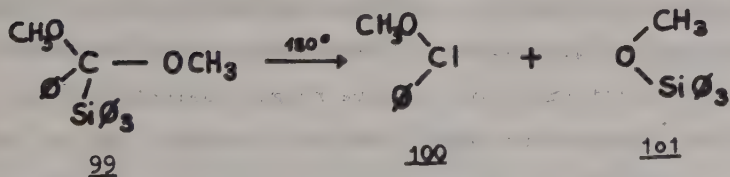
Schema 2

Insofern gibt es Präzedenzfälle für den zweiten Schritt des in Schema 8 beschriebenen Weges A. Der erste Schritt erscheint allerdings weniger wahrscheinlich: Obwohl man über die elektronischen Eigenschaften von Sauerstoff-Yliden nichts weiß, ist die Annahme einer gewissen Ladungsverteilung, zumindest am Fluorenyl-System 97, gerechtfertigt (vgl. Resonanzformen 97 $\leftrightarrow$ 98).

Die außerordentlich geringe Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels spricht jedoch gegen eine nennenswerte Ladungstrennung.



Bei Weg B handelt es sich um eine geschwindigkeitsbestimmende α -Eliminierung zum Carben 90, das rasch an das O-Atom des Disilylathers addiert und ein Ylid bildet, welches wiederum zur Ausgangsverbindung bzw. zum Umlagerungsprodukt führt. Dieser Mechanismus ließ sich zunächst auch nicht ganz ausschließen, zumal ähnliche Carbenbildungsreaktionen bekannt sind⁴⁰⁾. Hierbei entstehen allerdings stabilisierte bzw. nucleophile Carbene, wie z.B. bei 92 + 100 + 101.



Solche Carbenbildung konnte man durch Abfang mit geeignetem Substrat nachweisen. Im Falle von 57 führte man die Thermolysen im Cyclohexen als Lösungsmittel bzw. Carbenfänger über 20 Halbwertszeiten durch.³²⁾ Die Analyse des Thermolysats ergab jedoch kein Carbenaddukt. Gegen Weg B spricht auch das Ergebnis des Kreuzungsversuches 60b + 62a, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben.

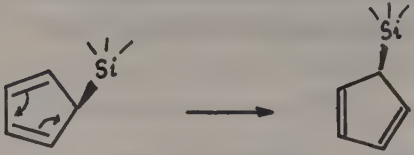
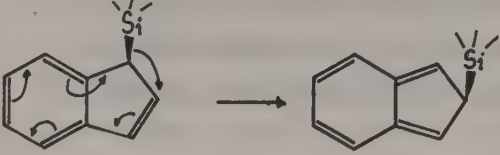
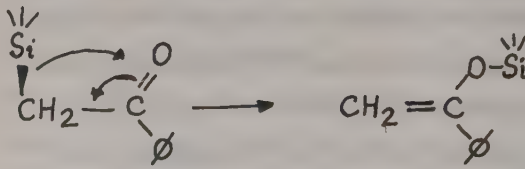
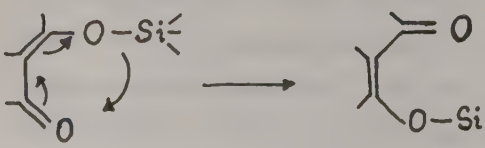
Weg C und D in Schema 8 stellen homolytische Spaltungsprozesse dar, für die es in der Siliciumchemie in dem Temperaturbereich 140-175°C bisher keine Beispiele gibt. Bekannte Silylradikale lassen sich mit speziellen Methoden erst unter drastischen Bedingungen herstellen⁴¹⁾. Beispielsweise entstehen Triphenylsilylradikale durch Zerfall von Hexaphenyldisilan bei Temperaturen über 500°C. Der radikalische Verlauf steht u.a. mit den Ergebnissen von Kreuzungsexperimenten (vgl. 3.3.1.) in Widerspruch.

Die bisherige Diskussion zeigt, daß die vier Mechanismen (A,B,C,D) nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Dagegen ist ein konzertierter dyotroper Mechanismus mit allen Beobachtungen in Einklang, insbesondere die Intramolekularität, die geringe Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, die Aktivierungsparameter und die Stereochemie. Nimmt man einen solchen Vorgang an, so stellt sich eine weitere Frage hinsichtlich der Gestalt des ^{II}Übergangszustandes. Kann man annehmen, daß bei der Silylwanderung beide Silylgruppen gleich schnell unter Bildung eines völlig symmetrischen ^{II}Übergangszustandes wandern? Oder

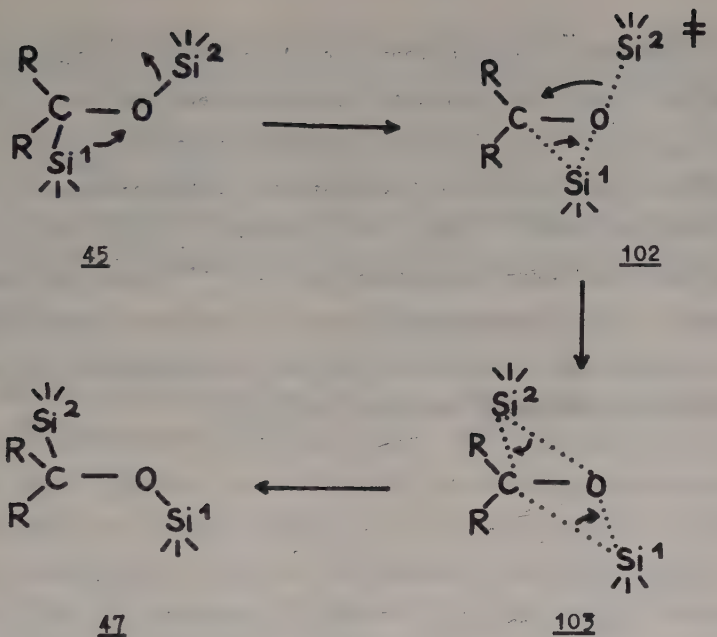
nimmt der ⁿÜbergangszustand eine verzerrte, asymmetrische Form dadurch an, daß eine der beiden Silylgruppen der anderen voraus eilt?

Hierüber liefern die Ergebnisse der Kreuzungsversuche, der Lösungsmittelleffekte und der Stereochemie keine Information. Man kann sich lediglich auf die Aktivierungsparameter, insbesondere auf die Aktivierungsentropie, stützen. Die Größe des $\Delta S^\ddagger$ -Wertes von $-8.6 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ für 56 $\rightleftharpoons$ 57 (vgl. 3.3.3.) weist auf einen geordneten ⁿÜbergangszustand hin. Ob er jedoch symmetrisch oder asymmetrisch ist, läßt sich nicht sagen. Die Gegenüberstellung der kinetischen Daten bzw. Aktivierungsparameter von Silylwanderungen bei sigmatropen Prozessen liefert mehr Informationen (Tab. 6).

Die Silylwanderungen sind mit $\Delta S^\ddagger$ -Werten zwischen -1 bis -10 Entropieeinheiten charakterisiert. Man ist daher zur Annahmegeneigt, daß die Umlagerung 45 $\rightleftharpoons$ 47 durch die Wanderung der Si^1 -Gruppe zum O-Atom unter Bildung des asymmetrischen ⁿÜbergangszustandes erfolgt. Dies führt zu der angedeuteten Dreiringbildung (vgl. 102), wobei die vorher bestehende Si^2 -O-Bindung teilweise gelockert wird und die neue Si^2 -C-Bindung noch kaum ausgebildet ist. Im weiteren Verlauf bildet sich die Letztere unter Auflösung der Si^2 -O- bzw. Si^1 -C-Bindung vollständig aus (vgl. den abgeb. Verlauf 45 $\rightarrow$ 102 $\rightarrow$ 103 $\rightarrow$ 47).

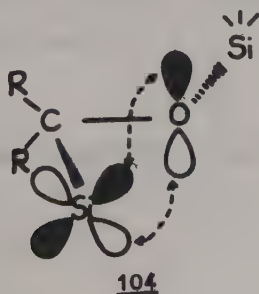
UMLAGERUNG	E_a kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/grad·mol	Lit.
	13	-9,2	42
	24	---	43
	24,8	-4	44
	10,9 ($\Delta G^\ddagger$)	---	45
	30,1	-9,8	46
	13,8	-0,8 ($\pm 2,5$)	47

Tab. 6 Aktivierungsparameter einiger sigmatroper Silylgruppenwanderungen



Der Vergleich mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Silyl-Allyl-Umlagerung bietet ebenfalls einen wichtigen Hinweis für die Annahme des Vorausselens der Si-Gruppe unter Bildung eines asymmetrischen Übergangszustandes.

Bei Annahme eines solchen Mechanismus stellt sich die Frage der Bindungsbeschreibung bzw. der Energie des Übergangszustandes 102. Das Vorausselen der mit C-Atom gebundenen Silylgruppe läßt sich durch die Wechselwirkung zwischen leeren d-Orbitalen des Si-Atoms und dem einsamen Elektronenpaar des O-Atoms (104) erklären.



Dabei ist schwer zu entscheiden, ob ein einziger Energieberg entlang der Reaktionskoordinate überschritten wird (Abb. 3a), oder ob 104 eine Delle (lokales Energieminimum) darstellt. Da einige fünf- bzw. sechsfach koordinierte Si-Verbindungen (z.B. $\text{SiF}_6^{=}$) bekannt sind⁴⁸⁾, sowie das Auftreten von SiR_5^- -Teilchen bei einigen Reaktionen wahrscheinlich ist^{49,*)}, kann letztere Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden. Dank der Reversibilität der Umlagerung ist in so einem Fall ein Energieprofil mit dop-
pelttem Energieminimum zu erwarten (Abb. 3b).

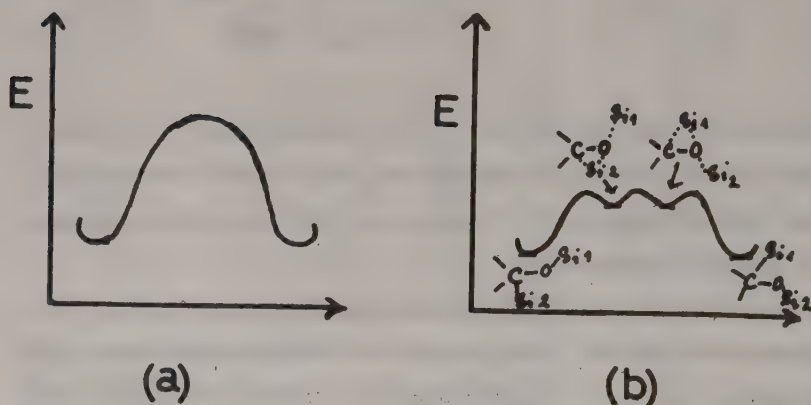


Abb. 3 Reaktionskoordinate: a) Ohne lokales Energieminimum
b) Mit zwei lokalen Energieminima

*) In anderen Fällen sind $p_\pi - d_\pi$ -Koordinierungen umstritten⁵⁰⁾.

Die Notwendigkeit der Anwendung von drastischen Bedingungen (230-235°C) um die Umlagerung bei der Diphenyl-Verbindung 65b bzw. 65c in Gang zu bringen, läßt sich mit der freien Drehbarkeit der Phenyl-Gruppen (im Gegensatz zum starren Fluoren-System) erklären. Die dadurch auftretende sterische Hinderung dürfte die Bildung des oben beschriebenen "Übergangszustandes 102 erschweren.

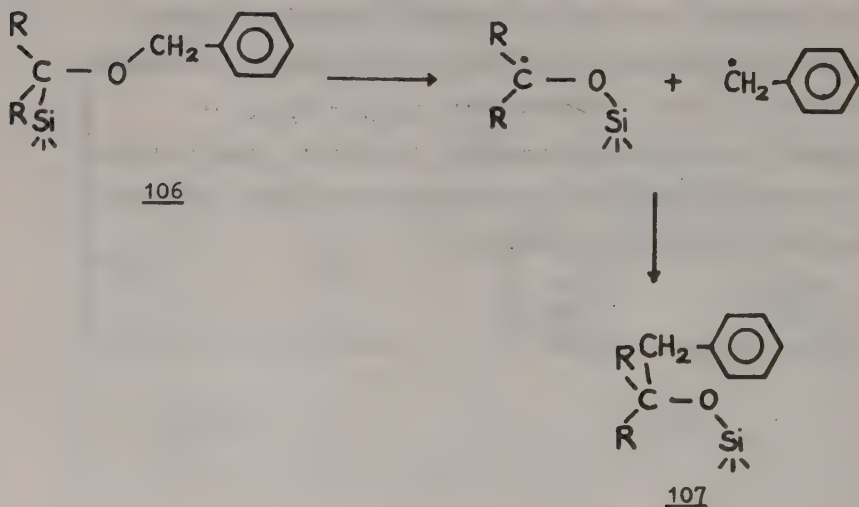
Der entsprechende Thioäther 87a weist eine viel niedrigere Umlagerungsgeschwindigkeit (87a → 87b : 10^4 x langsamer) als der "Äther 60b → 60c auf. Demnach spielt die Nucleophilie des Heteroatoms keine bestimmende Rolle, da sonst die umgekehrte Reihenfolge zu erwarten wäre. Bei der Annahme desselben Ablaufes lassen sich die Ergebnisse auf die unterschiedliche Bindungsstärke Si-O bzw. Si-S zurückführen; [$E_{\text{Si-O}} - E_{\text{Si-S}}$] $\approx$ 30 kcal/mol⁵¹⁾. Die thermodynamische Triebkraft, die Si-C-Bindung zu lösen und die neue Si-S-Bindung zu bilden, ist nicht so stark wie im Falle des O-Äthers⁵²⁾.

IV. SILYL-ALKYL-UMLAGERUNG

Nachbargruppeneffekt bei der thermisch induzierten homolytischen Spaltung der O-Alkyl-Bindung.

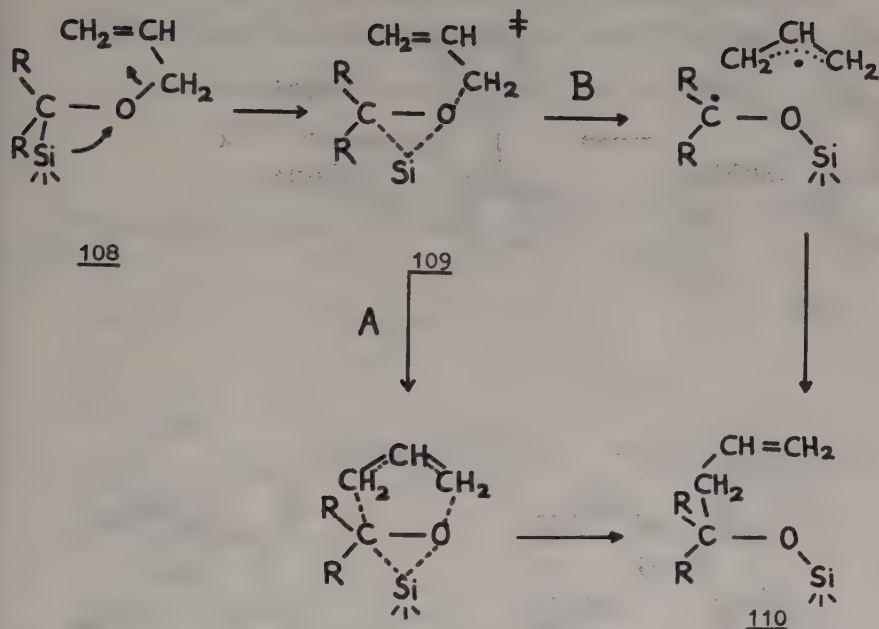
4.1.a. Umlagerung von (Silylmethyl)-benzyl-äthern:

Die Benzyläther wurden analog zu den schon früher von Reetz¹³⁾ untersuchten Allyl-(9-Silyl-fluorenyl)-äthern dargestellt, bei denen die Silyl-Allyl-Wanderung teils intramolekular (nur Allyl-Umkehr), teils radikalisch erfolgt. Da beim Benzyl-Rest keine "Allyl-Umkehr" möglich ist, war zu erwarten, daß diese Umlagerung (106 → 107) rein radikalisch verläuft.

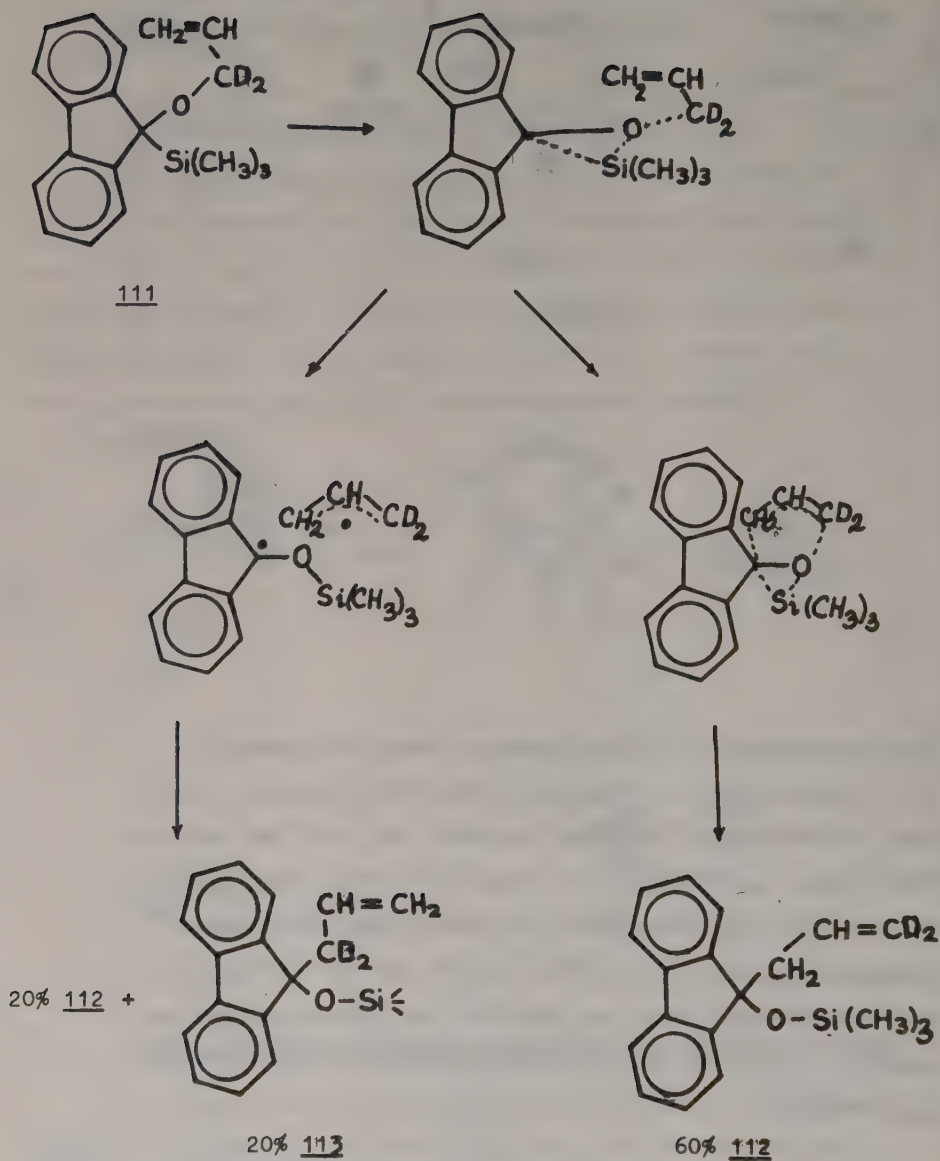


4.1.b. Umlagerung von (9 Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-allyläther:

Als erstes Beispiel für eine dyotrope Umlagerung untersuchte 1972 Reetz¹³⁾ das System 108, bei dem die Silyl- bzw. Allyl-Gruppen durch thermische Anregung ihre Plätze vertauschen (vgl. Schema 10) unter Bildung des Umlagerungsproduktes 110.



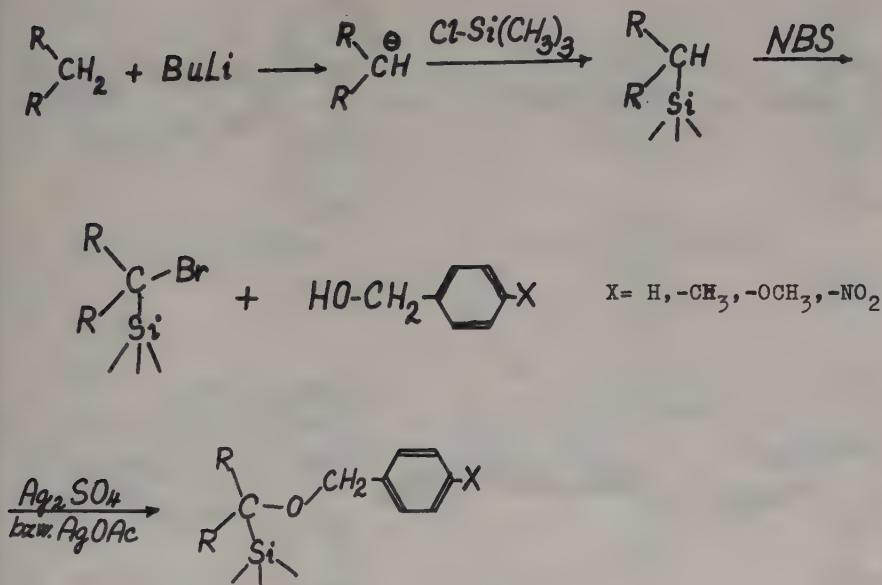
Die mechanistischen Untersuchungen dieser Umlagerung am (9 -Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-allyläther ergaben, daß sie 60% intramolekular (dyotrop) abläuft. Der Rest von 40% verläuft durch homolytische Spaltung der O-Allyl-Bindung unter Bildung eines Allylradikals, das durch Abfangreaktionen³⁶⁾ nachgewiesen wurde. Weiterhin stellte man mit Hilfe von Deuteriummarkierung fest, daß die 60%, die intramolekular umlagern, ausschließlich zum Allylkehr-Umlagerungsprodukt 112 führen.



Schema 11

4.2. Synthese von (9 -Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther und Benzyloxy-trimethylsilyl-diphenylmethan.

Die Benzyläther wurden auf folgendem Wege dargestellt:



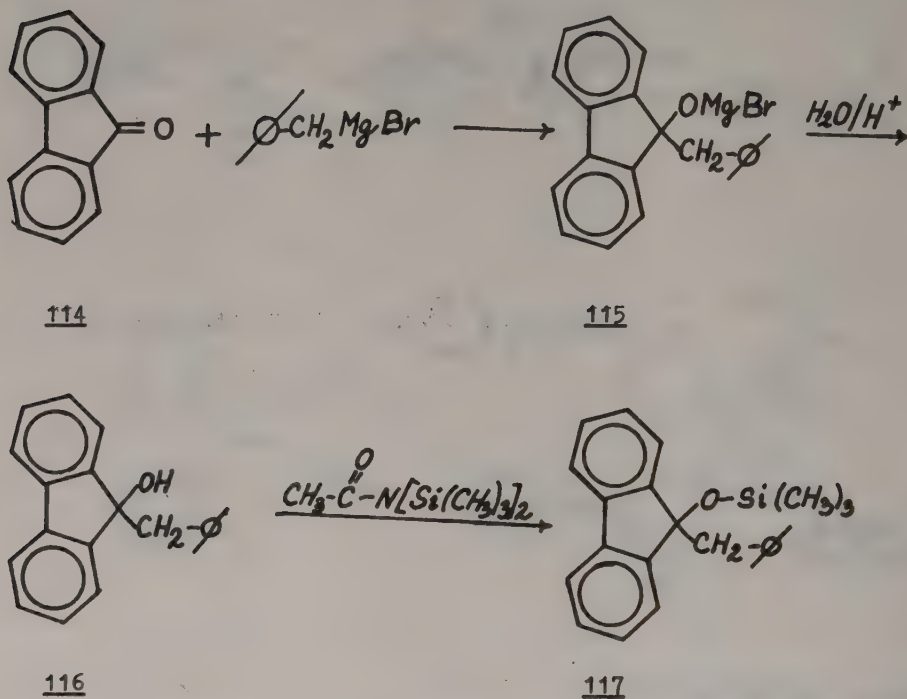
R+R = o,o'-Biphenylylen

R=R = Phenyl

Schema 12 Darstellung von (Silyl)methyl-benzyläther

Alle Synthese-Stufen verliefen mit sehr guten Ausbeuten. Bei der letzten Stufe wurde in zwei Fällen (p-Nitro- bzw. p-Methoxy-benzylalkohol) an Stelle von Silbersulfat Silberacetat verwendet, um den stark sauren Einfluß der entstehenden Schwefelsäure zu meiden, der sich in diesen Fällen als störend erwies.

Zur Bestätigung, daß man tatsächlich durch die Thermolyse von 106 zu dem Umlagerungsprodukt 107 gelangt, wurde 117 ausgehend von Fluorenol unabhängig auf folgendem Weg synthetisiert:



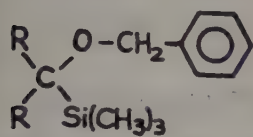
Hier hat sich in der letzten Stufe das BSA (Bi-trimethylsilyl-acetamid) als gutes Silylierungsmittel bewährt (vgl. exp. Teil).

4.3. Thermolyse von (9 -Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äthern bzw. Benzyloxy-trimethylsilyl-diphenylmethan.

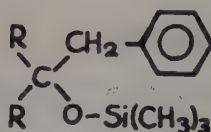
Die Ergebnisse der Thermolysen (in wasserfreiem Benzol) bei 180°C sind in der Tab. 7 zusammengefaßt.

Ausgangsverbindung

Umlagerungsprodukt Ausbeute in %

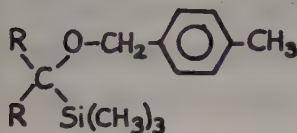


118

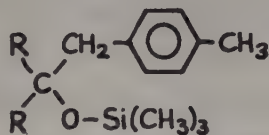


117

98

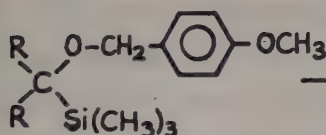


119

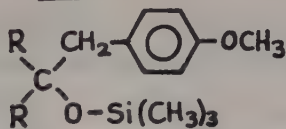


120

98

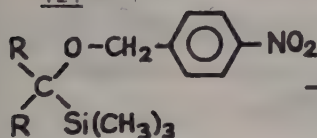


121

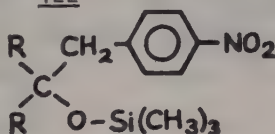


122

98

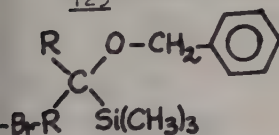


123

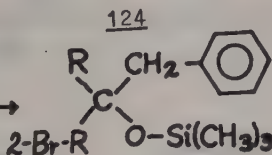


124

97

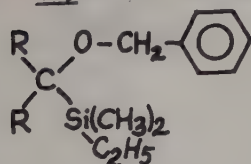


125

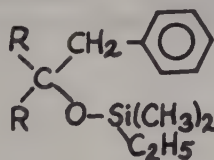


126

98

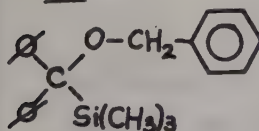


127

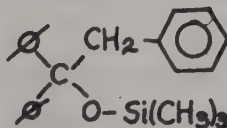


128

100



160



161

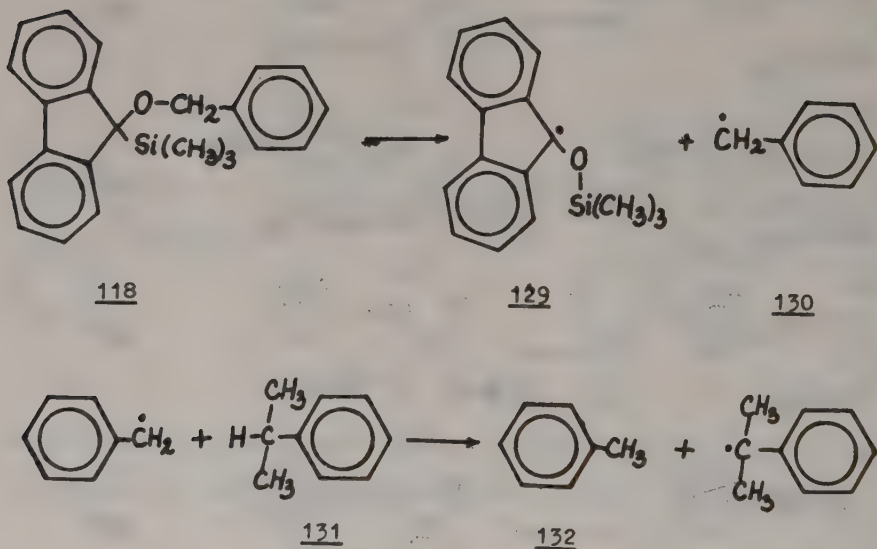
98

Tab. 7 Ausbeuten der bei der Thermolyse von Benzyläthern entstandenen Umlagerungsprodukte (R + R = o,o'-Biphenylylen, ϕ = Phenyl).

4.4. Mechanistische Untersuchungen

4.4.1. Abfangreaktionen

Die Thermolyse des unsubstituierten (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther 118 in Cumol 131 bei 210°C (in 25 min war die Ausgangsverbindung vollständig abgereagert) zeigte, daß Toluol zu ca. 20% entsteht, wie gaschromatographisch nachzuweisen war. Dies weist auf die Entstehung des Benzylradikals bei der Thermolyse hin:



Das Benzylradikal stabilisiert sich zu Toluol, aus Cumol entsteht das stabilere Cumylradikal. Die Tatsache, daß die Benzylradikale nicht quantitativ zum Toluol umgewandelt werden, deutet darauf hin, daß die Rekombinierung vom Benzylradikal 128

mit dem umgelagerten Radikal 129 schneller verläuft, als die H-Abstraktion.

Bei der Thermolyse von 118 in Gegenwart eines wirksamen Radikalfängers (Benzochinon) verminderte sich die Ausbeute des Umlagerungsproduktes 117 in direkter Abhängigkeit der zugegebenen Menge des Benzochinons. In Abb. 4 sieht man, daß die Umlagerung von Benzyläther 118 überwiegend radikalisch verläuft (über 84%, im Gegensatz zu vergleichbarem Allyläther, bei dem trotz großem ⁿÜberschuß an Benzochinon, nur 40% abgefangen wurden und 60% des mit Allylumkehr entstandenen Umlagerungsproduktes isoliert werden konnte). Die restlichen ca. 15%, die trotz steigender Konzentration des Benzochinons zum Umlagerungsprodukt 117 führten, können entweder auf einen Käfigeffekt (die Konzentration des Benzochinons ist dann so hoch, daß die Abfangreaktion mit nullter Ordnung verläuft) oder auf einen konzentrierten Prozeß zurückgeführt werden.

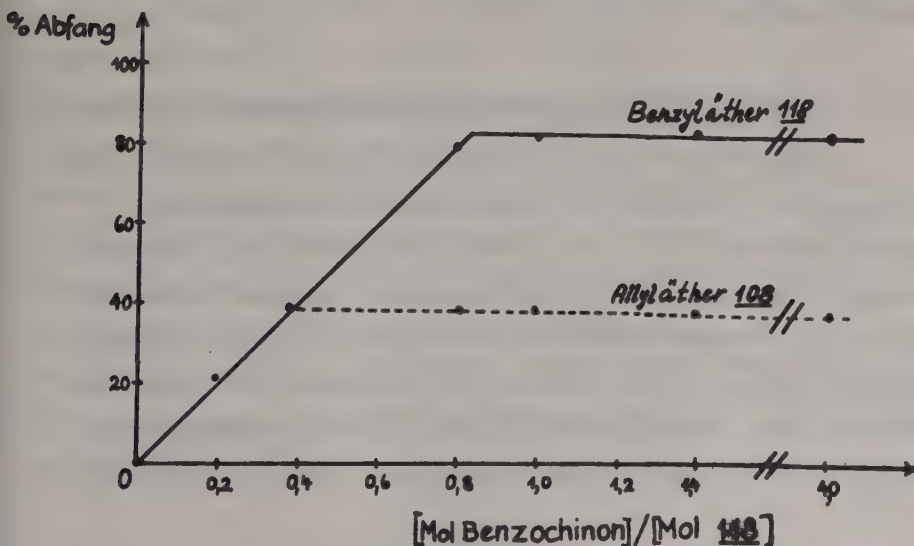
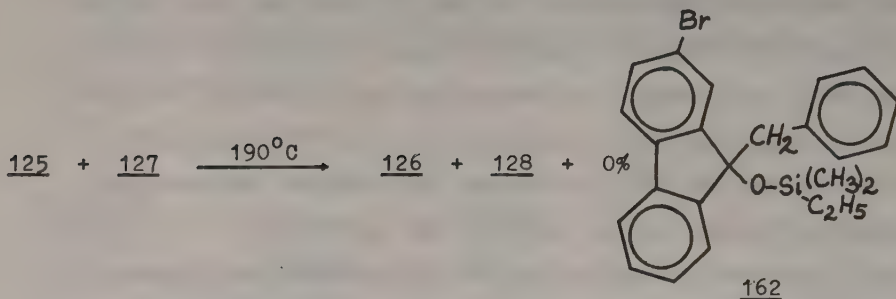


Abb. 4 Radikalabfangreaktionen

4.4.2. Kreuzungsversuche.

Zur Überprüfung der Frage, ob die Silylgruppen bei dem Silyl-Benzyl-Austausch 100% intramolekular wandern, wurde folgender Kreuzungsversuch durchgeführt:



Die massenspektroskopische Analyse des Thermolysates zeigte, daß nur 126 und 128 entstanden sind und kein Kreuzungsprodukt 162. Das beweist, daß die Silylgruppen 100% intramolekular wandern.

4.4.3. Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP).

CIDNP-Spektroskopie ("chemically induced dynamic nuclear polarisation") ist eine der neuesten NMR-spektroskopischen Nachweismethoden⁵³⁾ für radikalische Mechanismen und ist schon erfolgreich bei zahlreichen radikalischen Reaktionen verwendet worden. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß bei radikalischen Reaktionen eine Emission oder verstärkte Absorption von Protonen (bzw. anderen Kernen) im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches direkt nach dem Reaktionsvorgang (z.B. thermisch in-

duzierte homolytische Spaltung) zu beobachten ist. Bei den "frisch entstandenen" Produkt-Molekülen bewirkt ihre Polarisierung eine von der Boltzmann-Verteilung abweichende Besetzung der Kernspinniveaus und führt daher zu anomalen Spektren.

Da der radikalische Ablauf der Umlagerung 106 → 107 durch Abfangreaktionen mit Sicherheit feststand, war naheliegend, auch die CIDNP-Spektroskopie anzuwenden. In einem NMR-Meßröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzene Benzol-Lösung von 118 wurde 20 min bei 200°C erhitzt und anschließend sofort NMR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum zeigte jedoch nur normale NMR-Signale des Umlagerungsproduktes 117 und der Ausgangsverbindung 118. Auch beim mehrfachen Wiederholen des Versuches bei höheren Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten waren keine CIDNP-Effekte zu beobachten.

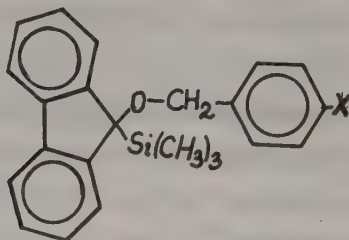
Die scheinbar gegen das Auftreten von Radikalen sprechenden Ergebnisse brauchen nicht unbedingt als Beweis gegen den radikalischen Ablauf betrachtet zu werden, wie aus der Theorie der CIDNP-Spektroskopie hervorgeht⁵⁴⁾. Man kann den CIDNP-Effekt nur dann beobachten, wenn die Lebensdauer der Polarisation, die durch die longitudinale Relaxationszeit der Protonen begrenzt ist, einen bestimmten minimalen Wert erreicht⁵⁴⁾. Beobachtungen führten zur empirischen Regel, wonach nur bei Reaktionszeiten von 5 bis 10 min (für vollständigen Reaktionsablauf) optimale CIDNP-Effekte zu beobachten sind⁵⁴⁾. Daher zeigen einige radikalische Reaktionen keine Effekte. Möglicherweise lagert 118 so langsam um, daß keine meßbaren CIDNP-Effekte zu registrieren sind.

4.4.4. Aktivierungsparameter und Substituenteneffekte

Es wurden Aktivierungsparameter für die Umlagerung von verschiedenen para-substituierten Benzyläthern im Bereich 160-196°C in Benzol gemessen und in Tab. 8 zusammengefaßt.

p-Substituent X	E_a kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/grad · mol
H	32.6 ± 0.6	31.7 ± 0.6	$- 8.6 \pm 0.8$
CH ₃	33.0 ± 0.6	32.1 ± 0.6	$- 5.2 \pm 0.8$
OCH ₃	31.6 ± 0.6	30.7 ± 0.6	$- 12.8 \pm 0.8$
NO ₂	33.6 ± 0.6	32.7 ± 0.6	$- 4.8 \pm 0.8$

Tab. 8 Aktivierungsparameter p-substituierter Benzyläther



4.4.5. Lösungsmittelleffekte

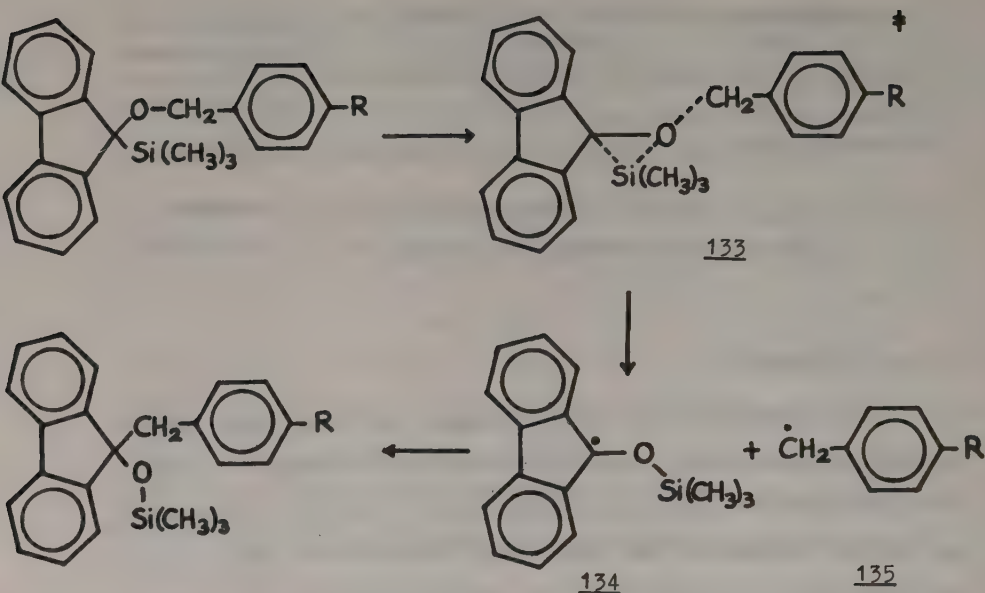
Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzyläthers 118 wurde ermittelt. Die in Tab. 2 aufgeführten k_{rel} -Werte für die Umlagerung in Benzol, o-Dichlorbenzol und Propylencarbonat lassen sich nicht mit dem Auftreten von Ionen oder Zwitterionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Umlagerung vereinbaren.

	Benzol	o-Dichlorbenzol	Propylencarbonat
k_{rel}	1.0	1.4	5.9

Tab. 2 k_{rel} -Werte der Umlagerung 118 $\rightarrow$ 117 in Lösungsmitteln verschiedener Polarität.

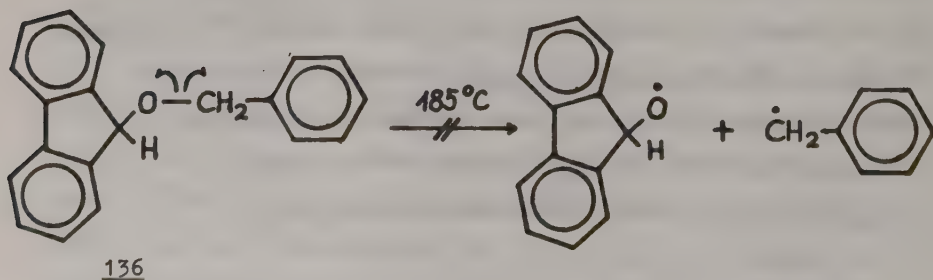
4.4.6. DISKUSSION

Die Abfangreaktionen bestätigen, daß der Silyl-Benzyl-Austausch überwiegend, vielleicht auch vollständig, über den zu erwartenden radikalischen Mechanismus verläuft. Vergleicht man dieses System mit der Silyl-Allyl-Umlagerung (vgl. 4.1.), so fällt auf, daß beide Prozesse sehr ähnliche Aktivierungsparameter haben: für (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyläther 118 $E_a = 32.6$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -8.6$ cal/grad $\cdot$ mol; $\Delta H^\ddagger = 31.7$ kcal/mol; für (9'-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-allyläther 108 $E_a = 32.3$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -8.9$ cal/grad $\cdot$ mol; $\Delta H^\ddagger = 31.4$ kcal/mol. Diese Ähnlichkeit läßt auf einen gemeinsamen Mechanismus schließen, nämlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bzw. die Bildung eines Si-O-C-Dreiringes unter Lockerung der O-C-Benzyl- bzw. O-C-Allyl-Bindung (vgl. 133 in Schema 13). Danach folgt der rasche Zerfall in Fluorenyl- bzw. Benzyl-Radikale 134 bzw. 135, der durch die resonanzstabilisierende Wirkung der aromatischen Reste bzw. durch die volle Ausbildung der sehr starken O-Si-Bindung ($E_{[O-Si]} - E_{[O-C]} = \text{ca. } 35$ kcal/mol) bedingt ist.

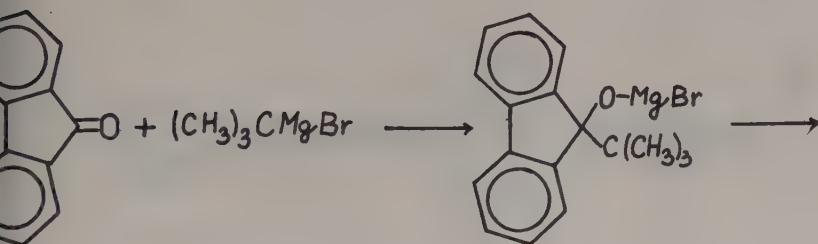


Schema 13

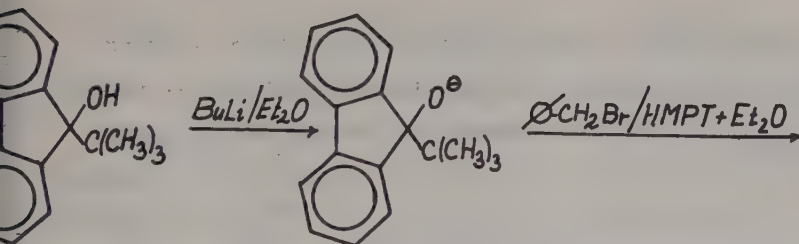
Die Tatsache, daß sich die O-C-Benzyl-Bindung homolytisch so leicht spalten läßt, hängt mit der Anwesenheit der Silylgruppe zusammen, denn der unsubstituierte Benzyl-fluorenyläther⁵⁵⁾ 136 ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil.



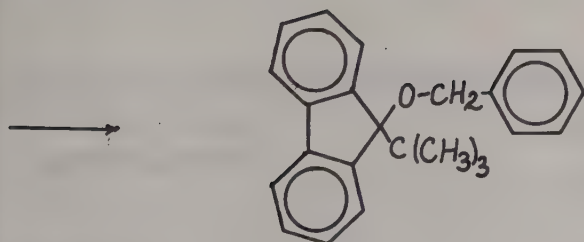
Der Einwand, daß die homolytische Spaltung der O-Benzyl-Bindung nicht durch die geschwindigkeitsbestimmende C-Si-O-"Dreiring-Bildung" 133, sondern durch sterische Wirkung der Silylgruppe verursacht wird, wurde durch zusätzliche Versuche widerlegt. Man synthetisierte auf folgendem Weg den Benzyläther 138, bei dem die Trimethylsilylgruppe durch die t-Butylgruppe ersetzt ist⁵⁶⁾.



114

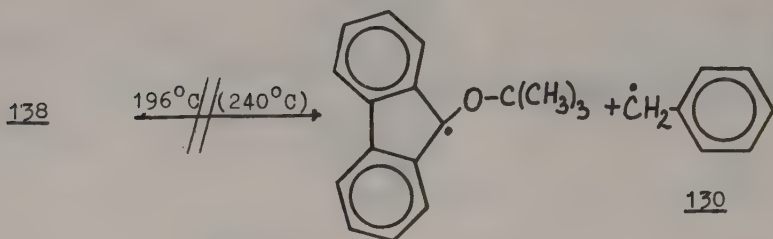


137

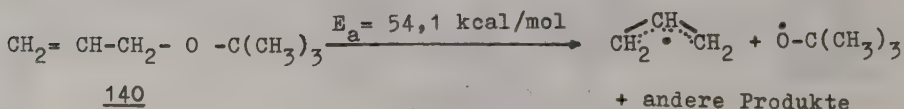
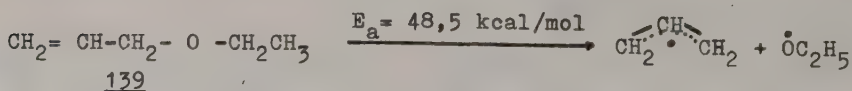


138

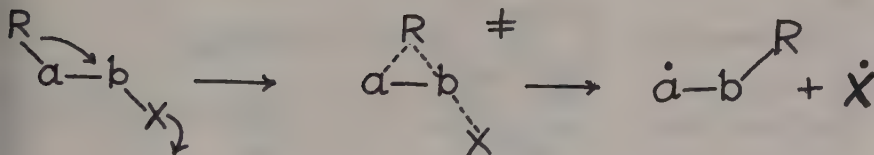
Als man 138 der Thermolyse unter denselben Bedingungen unterwarf, konnte keine Umlagerung bzw. homolytische Abspaltung der Benzylgruppe beobachtet werden. Im Vergleich mit der entsprechenden Trimethylsilyl-Verbindung 118, die bei 196°C in Benzol mit einer Halbwertszeit von 18 min umlagert, ist die t-Butylverbindung bei dieser Temperatur völlig stabil. Sogar bei 240°C blieb sie 96 Stdn. unverändert.



Auch der homolytische Zerfall von Allyläthern unter Bildung von Allylradikalen erfordert normalerweise hohe Aktivierungsenergien, wie kinetische Untersuchungen an 139 und 140 ergeben^{57, 58}).



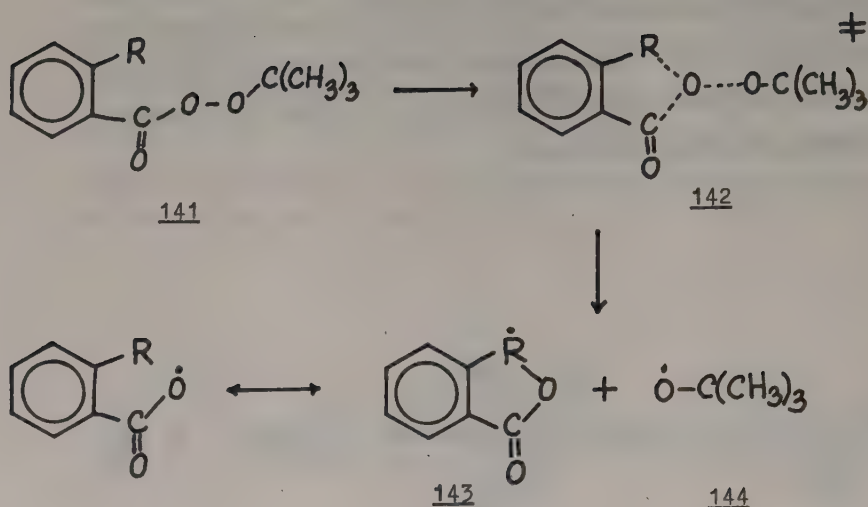
Diese Ergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit der Silylgruppe in 106 bzw. 108 die Aktivierungsenergie des homolytischen Zerfalls in Benzyl bzw. Allylradikale stark herabsetzt, und zwar mehr als 15 kcal/mol. Wie in Schema 14, verläuft die Homolyse mit Nachbargruppenbeteiligung.



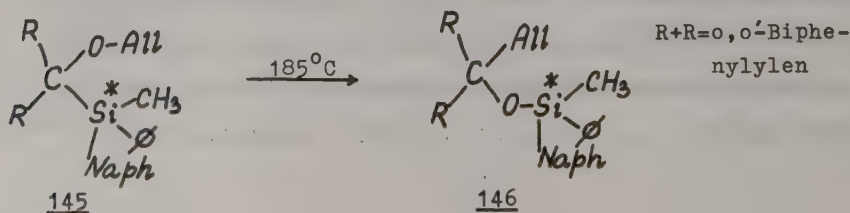
Schema 14 Achimere Unterstützung bei einer Homolyse.

Während zahlreiche Beispiele für Nachbargruppenbeteiligung bei ionischen Prozessen bekannt sind, stellt die unimolekulare Homolyse unter achimerer Unterstützung einen sehr seltenen Reaktionstyp dar⁵⁹⁾. Die einzigen eindeutigen Beispiele dafür sind die von Leffler⁶⁰⁾ und Martin⁶¹⁾ beschriebenen radikalischen Spaltungen der O-O-Bindung von Perestern 141.

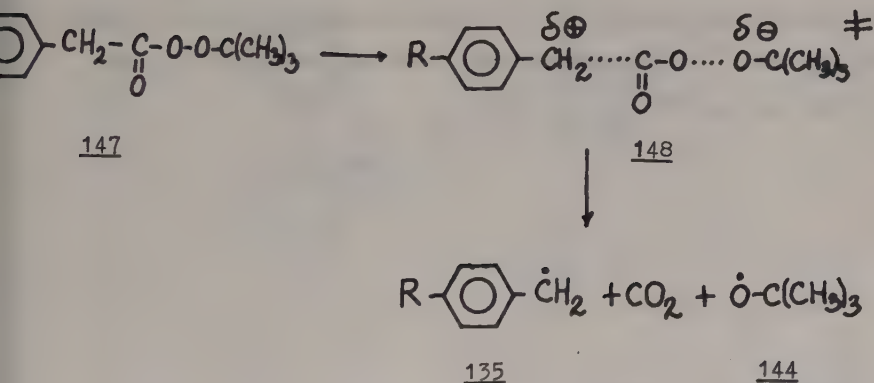
Dabei wurde von Martin eine geschwindigkeitsbestimmende Koordinierung zwischen R und O (vgl. 142) postuliert, die von einer raschen Zersetzung in Radikale gefolgt wird. Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt in hohem Maße von der Natur des R-Restes ab: $k_{rel} = R=H, 1,0$; $R=I, 80,5$; $R=S-C_6H_5$; $6,5 \cdot 10^4$; ⁶¹⁾



Obwohl die Gruppe R bei der Reaktion nicht wandert (im Gegensatz zu Schema 14), kann man eine gewisse Analogie zum Übergangszustand der Silyl-Benzyl-Umlagerung feststellen (vgl. 140 mit 133). Letztere beinhaltet die Homolyse der weitaus stärkeren O-C-Bindung sowie die Wanderung der Nachbargruppe (Silyl-Rest) zu einem neuen Substrat-Atom. Der Silyl-Benzyl-Austausch erfolgt wahrscheinlich unter Retention der Konfiguration der wandernden Silylgruppe. Bei der Thermolyse des Allyläthers 145, die zu 40% radikalisch verläuft, fand Reetz > 96% Retention der Konfiguration am Si-Atom⁶²).



Radikalische Prozesse zeigen häufig "polare Effekte"⁶³⁾. Die dabei auftretenden partial-Ladungen beeinflussen durch induktive und mesomere Effekte die Energie des Übergangszustandes. Ein Beispiel der homolytischen Zerfallsreaktion von t-Butylperestern 141 unter Bildung von Benzylradikalen 130, das von Bartlett⁶⁴⁾ und Rüchardt⁶⁵⁾ untersucht wurde, bietet eine wichtige Stütze für dieses Konzept.



Die Polarisierung bzw. die in 148 angedeutete partielle Ladungsverteilung wurde mittels einer Hammett-Studie postuliert: $\rho = -1.04$ (bei 100°C), wobei folgende relative Geschwindigkeiten gefunden wurden: $k_{\text{rel}} = \text{R}=\text{H}$ (1.0); $\text{R}=\text{CH}_3$ (2,3); $\text{R}=\text{OCH}_3$ (7.6); $\text{R}=\text{NO}_2$ (0.24).

Die σ^+ -Beziehung liefert in diesem Fall eine bessere Korrelation als die einfache σ -Beziehung, was auf das wahrscheinliche Auftreten von mesomeren Effekten im "Übergangszustand" zurückgeführt wird⁶⁵⁾.

Für die Silyl-Benzyl-Umlagerung wurden aus den kinetischen Daten folgende k_{rel} -Werte errechnet:

p-Substituent	k_{rel} (185°C)
H	1.0
CH ₃	1.5
OCH ₃	2.2
NO ₂	0.2

Tab. 10 Relative Geschwindigkeitskonstanten p-substituierter Benzyläther

Aus der Korrelation der Logarithmen der RG-Konstanten mit den entsprechenden σ -Werten⁹²⁾ erhält man eine lineare Beziehung, die in Abb. 5 wiedergegeben ist. Der daraus resultierende ρ -Wert beträgt -0.92.

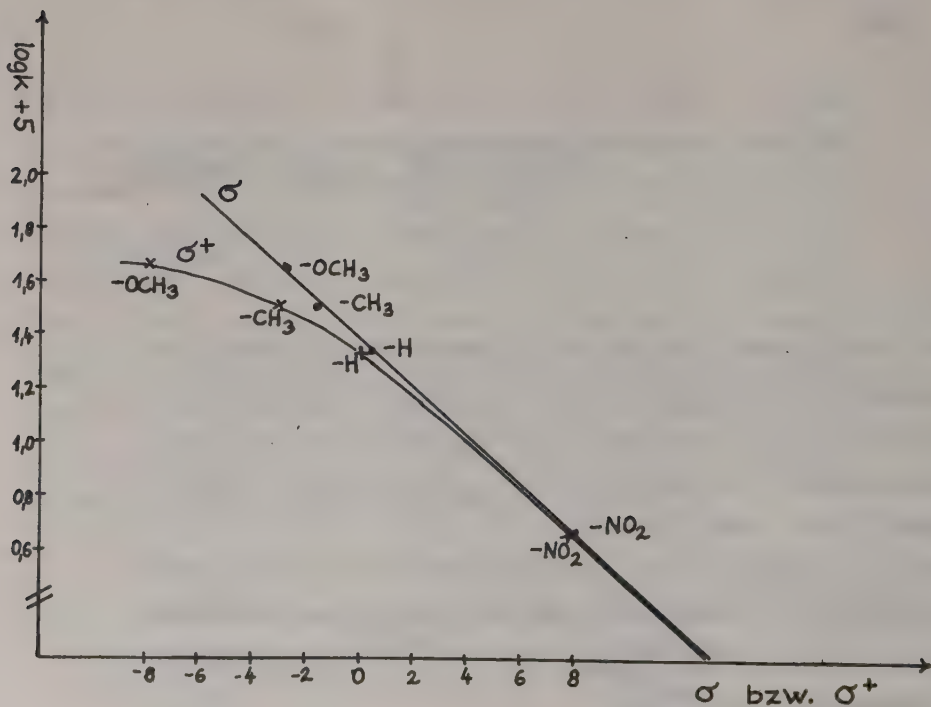
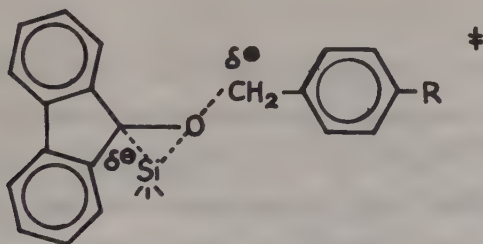


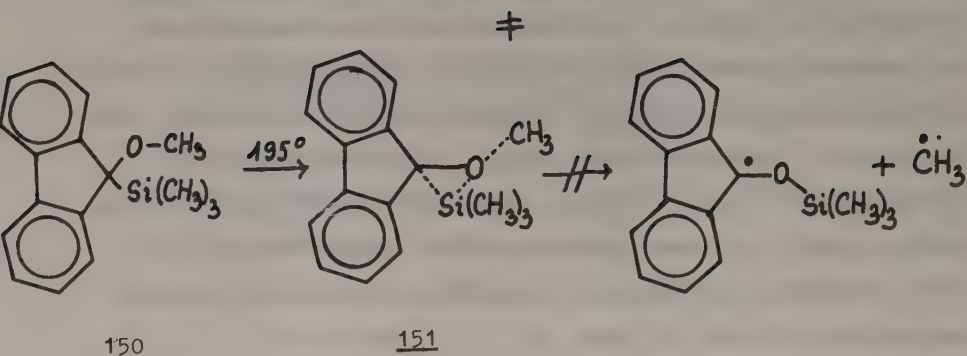
Abb. 5 Hammett-Diagramm der Silyl-Benzyl-Umlagerung.

Diese Substituenteneffekte, bei denen elektronendrückende Substituenten die Reaktion beschleunigen und elektronenziehende das Gegenteil bewirken, lassen sich mit einer Ladungsverteilung im Übergangszustand gemäß 149 erklären, in der das Benzyl-C-Atom eine partiell positive Ladung trägt. Da die Verwendung von σ^* -Konstanten⁶⁶⁾ keine strenge Linearität beim Hammett-Diagramm ergibt, scheint der rein mesomere Effekt eine untergeordnete Rolle zu spielen (auffallend beim Methoxy-Punkt, der stark von den Geraden abweicht, s. Abb. 5).



149

Der mesomere Effekt ist allerdings für den weiteren Zerfall insofern wichtig, als das freiwerdende Radikal stabilisiert wird. Dies bestätigte ein zusätzlicher Versuch, in dem der (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-methylläther der Thermolyse unterworfen wurde. Da das Methylradikal nur geringfügig stabilisiert ist, bleibt die Umlagerung des Methyläthers 146 auch nach 24 Std. bei 195°C aus:



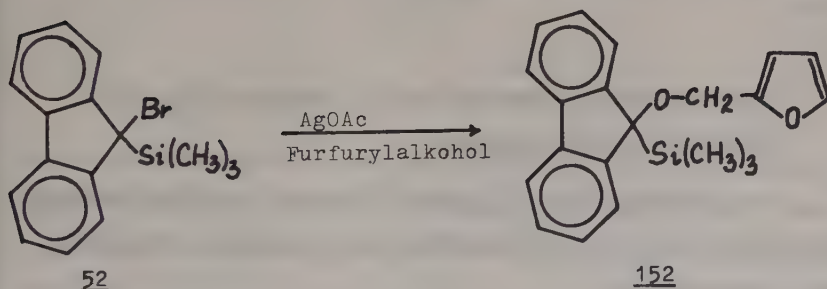
Es ist anzunehmen, daß die Koordinierung des Si-Atoms mit dem O-Atom unter Bildung des Si-O-C-Dreiringes ebenfalls stattfindet, aber der völlige Zerfall durch die Instabilität des Methylradikals verhindert wird. Daraus läßt sich schließen, daß der homolytische Zerfall dem "Übergangszustand 151 erst dann folgen kann, wenn das potentielle Radikal stabilisiert wird.

Auch die Beeinflussung der Energie des Grundzustandes durch den polaren Effekt der Substituenten muß in Betracht gezogen werden. Das heißt, daß die elektronendrückenden Substituenten durch den induktiven bzw. elektrostatischen Effekt die Elektrophilie am O-Atom erhöhen und infolgedessen die geschwindigkeitsbestimmende Koordinierung zwischen Si- und O-Atom erleichtern. Von elektronenziehenden Substituenten ist das Gegenteil zu erwarten⁶⁷⁾. Eine einfache Erklärung für die unterschiedlichen $\Delta S^\ddagger$ -Werte (Tab. 8) läßt sich allerdings nicht aufstellen.

4.4.7. Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryläther.

Die Nachbargruppenbeteiligung der Silylgruppe ist so stark, daß sogar (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryläther 152 bei 195°C in ca. 1 Std. unter homolytischer Spaltung der O-Furfuryl-Bindung vollständig umlagert. Das bedeutet Bildung von Furfurylradikalen unter verhältnismäßig milden Bedingungen, deren thermische Erzeugung sonst sehr schwierig ist⁶⁸⁾.

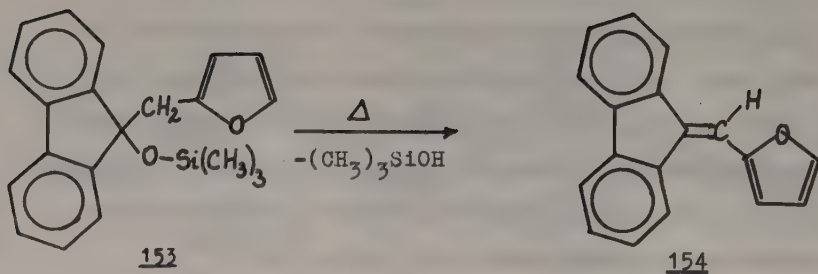
Analog zu der Synthese der Benzyläther wurde der Furfuryläther dargestellt:



Die Umlagerung wurde in wasserfreiem Benzol bei 195°C durchgeführt.

Ausgangsverbindung	Umlagerungsprodukt	Ausbeute
(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryl-äther <u>152</u>	(9-Furfuryl-9-fluorenyl)-trimethylsilyläther <u>153</u>	

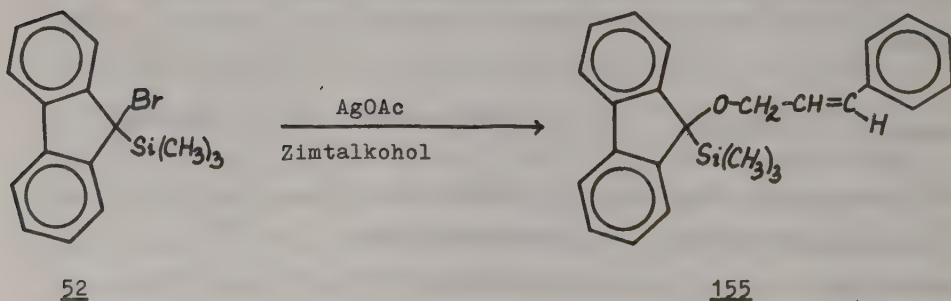
Thermolysiert man weiter, spaltet sich Trimethylsilanol ab, unter Bildung des bekannten 2-(9-Fluorenylidene-methyl)-furans⁶⁹⁾:



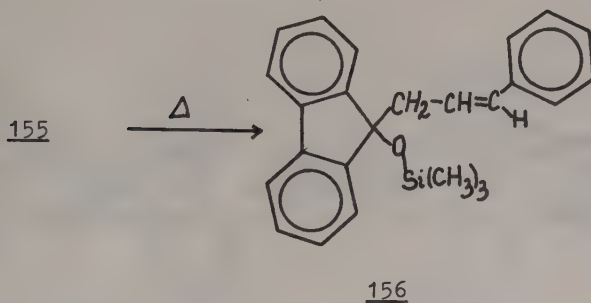
Der Furfuryläther lagert etwa 3-4 mal langsamer um als der unsubstituierte Benzyläther 118: $k = 1.95 \cdot 10^{-4} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ bei 190.5°C .

4.4.8. Synthese und Thermolyse von (9 -Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-cinnamyläther.

Der Cinnamyläther 155 wurde ausgehend von 9-Trimethylsilyl-9-bromfluoren und Zimtalkohol, in Gegenwart von Silberacetat synthetisiert:



155 wurde in Benzol thermolysiert, um festzustellen, wie sich die Anwesenheit der Phenylgruppe im Allyl-Teil auf den radikalischen bzw. dyotropen Anteil auswirkt. Das Ergebnis zeigte, daß die Umlagerung 155 $\rightarrow$ 156 vollständig ohne Allylumkehr verläuft, d.h. sie führt ausschließlich zu 156.

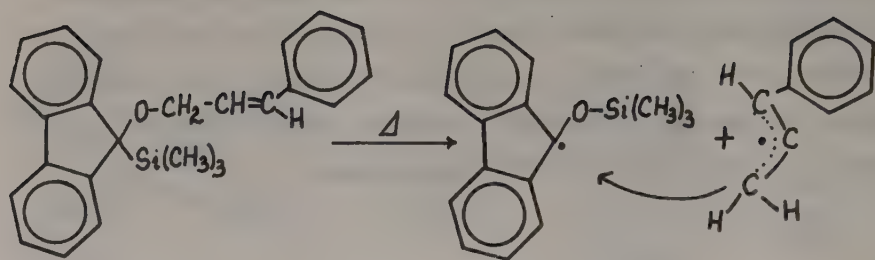


Diese Tatsache besagt, daß die Umlagerung unter vollständiger homolytischer Abspaltung des Cinnamylradikals erfolgt. Wegen sterischer Hinderung durch die Phenylgruppe entsteht die neue Bindung nur an der ungehinderten Seite. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Umlagerung bei 178.2°C beträgt:

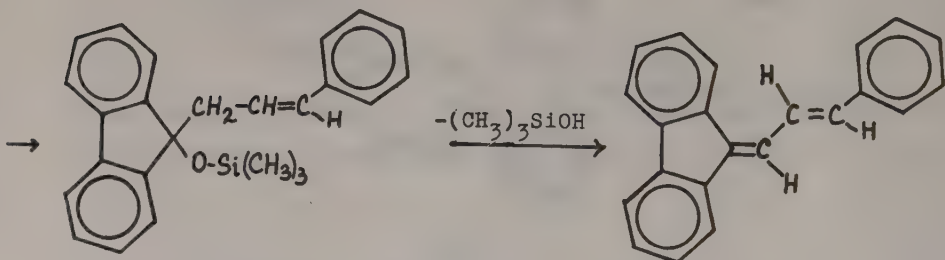
$$k_{178.2} = 3.12 \cdot 10^{-4} [\text{sec}^{-1}] \text{ bei } 108 \quad k_{178.2} = 1.7 \cdot 10^{-4} [\text{sec}^{-1}]$$

(Allyl). Nach der vollständigen Umlagerung zu 156 folgt Eliminierung des Trimethylsilanols unter Bildung des bekannten 9-Cinnamylidenfluorens, das ein völlig konjugiertes System darstellt.

Tab. 11 zeigt, daß die Eliminierung langsamer abläuft als die Umlagerung, so daß das primär entstandene Umlagerungsprodukt in guter Ausbeute isoliert werden kann.



155



156

157

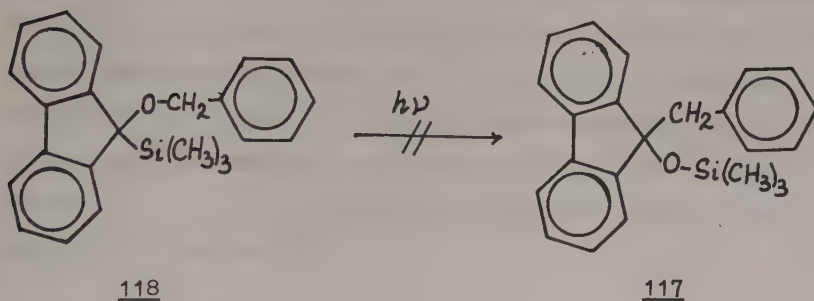
(min)	% Ausgangs= verbindung (<u>155</u>)	% Umlagerungs= produkt (<u>156</u>)	% 9-Cinnamyliden= fluoren (<u>157</u>)
150	10	90	0
270	0	30	70
340	0	0	100

Tab. 11 Zusammensetzungen des Thermolysates von Cinnamyl-
äther 155 bei 178.2°C.

V. PHOTOLYTISCHE UMLAGERUNGEN

V.1. Photolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyläther.

Zur Prüfung der Frage, ob sich dyotrope Umlagerungen auch photolytisch auslösen lassen, wurde der Benzyläther in wasserfreiem Hexan photolysiert.



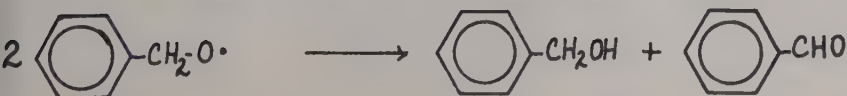
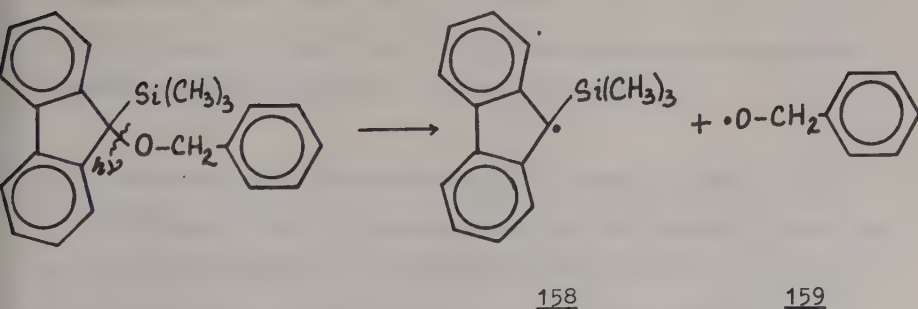
verbinding folgende Verbindungen nachgewiesen:

Benzylalkohol

Benzaldehyd

9-Trimethylsilylfluoren

Dies deutet auf folgenden Mechanismus hin:



Radikal 158 stabilisiert sich wahrscheinlich mit einem H-Atom aus dem Lösungsmittel oder aus 159 unter Bildung von Benzaldehyd. Da kein Gruppenaustausch nachzuweisen war, wurde der photolytische Zerfall nicht näher untersucht.

VI. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die von Reetz definierten dyotropen Umlagerungen stellen eine neue Klasse orbitalsymmetrie-gesteuerter Reaktionen dar, bei denen zwei σ -Bindungen intramolekular konzertiert auf Wanderung gehen. Die Theorie dieser Valenzisomerisierungen wurde mit Hilfe der qualitativen MO-Theorie sowie einiger semiempirischen SCF-Rechnungen entwickelt. Die daraus resultierenden Modelle bildeten die Ausgangsposition bei der Suche nach potentiell umlagerungsfähigen Systemen. Es folgte die Entdeckung einer thermisch induzierten Valenzisomerisierung, bei der zwei Silylgruppen intramolekular ihre Plätze vertauschen. Dabei handelt es sich um (Silyl)methyl-silyl-äther sowie (Silyl)methyl-silyl-thio-äther.

Ein zweites umlagerungsfähiges System stellen (Silyl)-methylbenzyl-äther dar, bei denen Silyl- und Benzylgruppen ihre Plätze vertauschen. Sie lagern nicht dyotrop um, sondern zweistufig, wobei Radikale unter achimerer Unterstützung gebildet werden.

Prinzipiell läßt sich nach den ersten experimentellen Ergebnissen sagen, daß man dyotrope Umlagerungen bei bestimmten Verbindungstypen thermisch realisieren kann.

Die mechanistischen Untersuchungen ergaben, daß die Gestalt des Übergangszustandes asymmetrisch zu sein scheint, d.h. die vom C-Atom abgehende Silylgruppe eilt der anderen voraus. Dies steht auch im Einklang mit den mechanistischen Untersu-

chungen der Silyl-Nachbargruppenbeteiligung bei dem Silyl-Benzyl-Austausch.

Um den Geltungsbereich des Konzeptes der dyotropen Umlagerungen abzustecken, sollten weitere Systeme untersucht werden, die verschiedene wandernde Gruppen (z.B. Bor, Phosphor und Germanium) und andere stationäre Atome (z.B. Bor, Stickstoff) haben. Dadurch dürfte man Informationen darüber erhalten, inwieweit sich d- bzw. n-Orbitale im Übergangszustand beteiligen. Ferner sollte auch die begonnene Suche nach Systemen fortgeführt werden, bei denen photochemisch induzierte dyotrope Prozesse realisierbar sind.

VII EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Allgemeines

Alle Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: "Sodium Chloride Spectrometer 157" der Fa. Perkin-Elmer.

NMR: "Varian T-60" der Fa. Varian Associates, Palo Alto, Calif.

MS: "Mat CH 4" der Fa. Varian Associates, Palo Alto, Calif.

Die NMR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen (TMS Standard).

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein "Schmelzpunkt-Bestimmungs-Apparat nach Dr. Tottoli" der Fa. Büchi. Schmelz- und Siedepunkte blieben unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im zentralen mikroanalytischen Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg sowie im mikroanalytischen Laboratorium Beller (Göttingen) durchgeführt.

7.2. Silyl-Silyl-UMLAGERUNG

7.2.1. Darstellung von (Silyl)methyl-silyl-äthern bzw. -thio-äthern.

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 60a:

a) Ausgehend von Fluorenol: Zur Lösung von 1.8 g (10 mmol) Fluorenol wurden 13 ml einer 1.6 M Butyllithium/Pentan-Lösung bei 0°C zugetropft. Man rührte noch 30 min und versetzte dann mit 2.2 g (20 mmol) Trimethylsilylchlorid. Nach einer Reaktionszeit von 1 h

engte man ein, nahm den Rückstand in Pentan auf, engte erneut ein und sublimierte: 2.2 g (67%) vom Schmp. 59°C.

IR (KBr): 3050-2960, 1990, 1445, 1250, 1050, 840 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.2 (s), 10.1 (s) und 2.8-2.1 (m) im Verhältnis 9:9:8.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (326.6) Ber. C 69.87 H 8.02

Gef. C 70.09 H 7.99

b) Ausgehend von 9-Trimethylsilyl-fluorenol: Zur Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) 9-Trimethylsilyl-fluorenol und 0.29 g trockenem Pyridin in 20 ml abs. Äther tropfte man 1.0 g (9.3 mmol) Trimethylsilylchlorid. Man destillierte den Äther ab und rührte 25 min bei 60°C. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Pentan versetzt und von unlöslichem Pyridin-hydrochlorid getrennt. Nach Abkühlen des Filtrats auf -78°C wurde von ausgefallenen Kristallen (Ausgangsverbindung) abgesaugt und eingeeengt. Sublimation des Rückstandes ergab 850 mg (66%) vom Schmp. 59°C.

(9-Dimethylsilylphenylsilyl-9-fluorenyl)-dimethylphenyl-silyl-äther 61:

Zur Lösung von 2.7 g (15 mmol) Fluorenol wurden 18 ml einer 1.6 M Butyllithium/Pentan-Lösung bei 0°C zugetropft. Man rührte 30 min und versetzte mit 5.1 g (30 mmol) Dimethylphenylsilylchlorid. Nach einer Reaktionszeit von 1 h engte man ein, nahm den Rückstand in Pentan auf und engte erneut ein. Kugelrohr-Destillation (130-140°C/0.2 Torr) ergab 2.8 g (41%) eines Öls.

IR (Film): 3100-2900, 1885, 1455, 1260, 1060 cm^{-1} .

NMR: τ = 10.33 (s), 10.18 (s) und 3.0-2.2 (m) im Verhältnis 6:6:18.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$ (450.73) Ber. C 77.29 H 6.71

Gef. C 77.48 H 6.84

Mol.-Gewicht (MS): 450

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-dimethylphenylsilyl-äther 56:

Zur Lösung von 2.0 g (7 mmol) 9-Trimethylsilyl-fluorenol und 0.6 g Pyridin in 20 ml abs. Äther tropfte man 1.3 g (7.1 mmol) Dimethylphenylsilylchlorid. Man rührte eine Stunde unter Rückfluß, destillierte den Äther ab und rührte den weißen Brei 20 min bei 60°C. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ml Pentan versetzt und von unlöslichem Pyridin-hydrochlorid abfiltriert. Nach Abkühlen des Filtrats auf -78°C wurde von ausgefallenen Kristallen (Ausgangsverbindung) abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Kugelrohr-Destillation ergab 1.3 g (46%) eines Öls.

IR (Film): 3100-2900, 1450, 1260, 1120, 1050, 840 cm^{-1} .

NMR: 10.25 (s), 10.20 (s) und 3.0-2.3 (m) im Verhältnis

6:9:13.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$ (388.66) Ber. C 74.18 H 7.26

Gef. C 74.38 H 7.18

Mol.-Gewicht (MS): 388.

(9-Dimethylphenylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 57:

a) Ausgehend von 9-Trimethylsilylfluorenol: Zur Lösung von 2 g (7.9 mmol) 9-Trimethylsilylfluorenol in 30 ml THF tropfte man bei 0°C 2.5 ml einer 1.6 M Butyllithium/Pentan-Lösung. Die dunkelgrüne Lösung wurde 15 min gerührt und mit 1.4 g (80 mmol) Dimethylphenylsilylchlorid versetzt. Man rührte 15 min, engte ein und versetzte mit 50 ml Pentan. Das Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Kugelrohr-Destillation ergab 1.6 g (54%) eines Öls.

IR (Film): 3100-2900, 1460-1440, 1260, 1115, 1050 cm^{-1} .

NMR: τ = 10.31 (s), 9.97 (s) und 3.1-2.3 (m) im Verhältnis
9:6:13.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$ (388.66) Ber. C 74.18 H 7.26

Gef. C 74.25 H 7.13

Mol.-Gewicht (MS): 388

b) Ausgehend von 9-Dimethylphenylsilylfluorenol: Zur Lösung von 2.5 g (7.9 mmol) 9-Dimethylsilylfluorenol und 1.0 g Pyridin in 20 ml abs. Äther tropfte man 1.0 g (9.2 mmol) Trimethylsilylchlorid zu. Man rührte 1 h unter Rückfluß, destillierte den Äther ab und rührte den Rückstand 30 min bei 75°C. Das Reaktionsgemisch wurde mit 60 ml Pentan versetzt und auf -78°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle (Ausgangsverbindung) und Pyridinhydrochlorid wurden auf der Fritte entfernt und das Filtrat eingengt. Kugelrohr-Destillation (115°C/0.2 Torr) ergab 1.2 g (39%) eines Öls.

(Trimethylsilyl-diphenyl)-methyl-trimethylsilyl-äther 65a:

Die von Calas⁷⁰⁾ beschriebene Vorschrift wurde wie folgt angewendet: Zu einer Suspension von 1.2 g (0.05 a.E.) Magnesium und 16.3 g (0.15 mol) Trimethylsilylchlorid in 30 ml HMPT wurden 9.1 g (0.05 mol) Benzophenon in 40 ml HMPT zugetropft. Man rührte 2 h bei 45°C. Die abgekühlte Suspension wurde auf eine 10% $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung gegossen. Man extrahierte 3 mal mit 100 ml Äther. Der Ätherextrakt wurde 3 mal mit H_2O gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers destillierte man den Rückstand: 10.5 g (65%) vom Sdp. 136-138°C.

7.2.2. Kreuzungsversuche

Eine 0.2 m Benzol-Lösung von 56 wurde bei 180°C 10 h im geschlossenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Das NMR-Spektrum zeigte 4 scharfe Silyl-Peaks, die anhand Vergleichsspektren 56 bzw. 57 zugeordnet wurden. Im Massenspektrum des Gemisches war kein Molpeak entsprechend 61 zu sehen.

Eine 1:1 molare Mischung von 60a und 61 wurde unter gleichen Bedingungen thermolysiert. Im NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches waren keine Signale von 56 bzw. 57 zu sehen.

Eine 0.2 M Benzol-Lösung von 60b wurde bei 180°C 10 h im geschlossenen NMR-Röhrchen thermolysiert. Das NMR-Spektrum zeigte eine Gleichgewichtslage 60b $\rightleftharpoons$ 60c. Massenspektroskopisch konnte kein 60d nachgewiesen werden.

Eine 1:1 molare Mischung von 60b und 62a wurde wie oben beschrieben thermolysiert. Im Massenspektrum des thermolysierten Gemisches war kein Molpeak entsprechend 62b bzw. 62c zu sehen.

7.2.3. Kinetische Untersuchungen

Bei allen kinetischen Messungen wurden 0.2-0.3 M Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen dargestellt und in NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen. Der zeitliche Ablauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Da in allen Fällen die Silyl-Peaks als scharfe bzw. getrennte Signale erschienen, wurden diese bei den Messungen integriert. Sie dienten zugleich als innerer Standard. Jede Integration wurde 6 bis 8 mal wiederholt, wobei der mittlere Wert errech=

net wurde. Als Thermostat diente ein thermoisoliertes Ölbad in Zusammenhang mit einem Proportionalregler (TP 25 der Fa. Haake, Karlsruhe, Berlin) mit einer Temperaturkonstanz von ± 0.1 Grad.

Zur Auswertung der kinetischen Daten wurden die üblichen Gleichungen für reversible Reaktionen³³⁾ benutzt. In allen Fällen fand man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen am System 56 $\rightleftharpoons$ 57 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 173.8°C sind in Tab. 12 zusammengefaßt.

	Benzol	o-Dichlorbenzol	Propylencarbonat
k (sec ⁻¹)	$5.64 \cdot 10^{-4}$	$10.2 \cdot 10^{-4}$	$19.7 \cdot 10^{-4}$

Tab. 12 Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 56 $\rightarrow$ 57 bei 173.8°C.

Die daraus resultierenden k_{rel} -Werte sind in Tab. 3 angegeben.

Um die Aktivierungsparameter der Umlagerung 56 $\rightleftharpoons$ 57 zu bestimmen, wurden Lösungen von 56 und 57 in Benzol bei verschiedenen Temperaturen thermolysiert. Die RG- und Gleichgewichtskonstanten bei 143.8°, 153.7°, 164.1° und 173.8°C sind in Tab. 2 bzw. 4 zusammengestellt. Tab. 5 enthält die Aktivierungsparameter^{*)}.

*) Zur mathematischen Behandlung s. Zit. 33.

9-Trimethylsilyl-9-thio-fluorend 86:

Zur Lösung von 8.0 g (48.1 mmol) Fluoren in 100 ml "Äther tropfte man bei 0°C 21.8 ml einer 2.2 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung zu (rote Verfärbung). Nach einer Stunde Rühren bei Zimmertemperatur versetzte man mit 5.6 g (48.1 mmol) Trimethylsilylchlorid, rührte noch 1 h bei Raumtemperatur (Entfärbung). Die Lösung wurde erneut auf 0°C abgekühlt und 21.8 ml einer 2.2 M n-Butyllithium/=Pentan-Lösung zugetropft. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß versetzte man mit 1.7 g (53 mmol) Schwefelpulver bei -20°C und rührte noch 30 min bei Zimmertemperatur. Anschließend wurden 40 g Eis zugegeben und das Gemisch auf 100 ml einer 10% NH₄Cl==Lösung gegossen, die ätherische Phase abgetrennt und 2 mal mit H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde der "Äther auf dem Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde aus Pentan kristallisiert: 7.0 g (54%) vom Schmp. 115-116°C.

IR (Hexachlorbutadien): 3150-2900, 1730, 1450, 1260, 860 cm⁻¹.

NMR: τ = 10.15 (9 H; s), 8.1 (1 H; s), 2.15-2.85 (8 H; m).

C₁₆H₁₈SSi (270.46) Ber. C 71.05 H 6.70

Gef. C 71.06 H 6.54

(9 -Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilylthioäther 87:

0.5 g (1.85 mmol) 86 wurden in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst, 0.7 g (3.4 mmol) N-Bitrimethylsilylacetamid zugegeben und 48 h unter Rückfluß gekocht. Unter Feuchtigkeitsausschluß eingeengt (kristallines Produkt) und sublimiert: 0.57 g (90%) Schmp. 54-55°C.

IR (Film): 3100-2900, 1730, 1620, 1480-1400, 1255, 850 cm⁻¹.

NMR: τ = 10.45 (s), 10.15 (s), 2.25-3.0 (m) im Verhältnis

9:9:8.

C₁₉H₂₆SSi₂ (342.658) Ber. C 66.59 H 7.64

Gef. C 66.70 H 7.36

Das (9 Monodeuterotrimethylsilyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl--thioäther 87a wurde nach derselben Vorschrift aus 86a dargestellt:

NMR: τ = 10.45 (s), 2.25-3.0 (m).

Thermisches Verhalten von 87a:

0.2 M Benzol-Lösung von 87a wurde im zugeschmolzenen Glasrohr 5 h bei 190°C erhitzt. Laut Analyse des NMR-Spektrums war keine Reaktion eingetreten. Pyrolyse von 87a bei 230°C führte zur Umlagerung und gleichzeitiger Entschwefelung. Man beobachtete den zeitlichen Ablauf der Pyrolyse NMR-spektroskopisch, so daß man die Pyrolyse in einem unter Stickstoff zugeschmolzenen NMR-Röhrchen durchführte: (s. Tab. 13)

t [Std.]	<u>87a</u> %	<u>87b</u> %	<u>88</u> %
0	100	0	0
42	77	10	13
65	48	12	40
137	8	4	88
175	0	0	100

Tab. 13 Thermolyse von 87a bei 230°C.

NMR- τ -Werte (in Benzol) für (CH₃)₃Si-Protone:

87a $\approx$ 11.0, 87b $\approx$ 10.65, 88 $\approx$ 10.35.

7.3. SILYL-ALKYL-UMLAGERUNG

7.3.1. Darstellung und Umlagerung von (Silyl)methyl-benzyl-äthern.

9-Trimethylsilyl-fluoren:

Die von Gilman ⁷¹⁾ beschriebene Vorschrift wurde wie folgt geändert: Zur Lösung von 16.6 g (0.1 mol) ^{Fluoren} in 80 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man bei 0°C 67 ml einer 1.5 M n-Butyllithium/Pentan-Lösung. Nach 30 min versetzte man mit 10.9 g (0.1 mol) Trimethylsilylchlorid, rührte 15 min und verdünnte mit 100 ml "Äther. Das Gemisch wurde auf 100 ml einer 10% NH₄Cl-Lösung gegossen, die ätherische Phase abgetrennt und 2 mal mit je 50 ml H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde aus "Äthanol kristallisiert: 21.4 g (90%) vom Schmp. 98°C (Lit. ⁷¹⁾: 97-98°C).

NMR: τ = 10.2 (s), 6.6 (s) und 3.0-2.1 (m) im Verhältnis 9:1:8.

9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren:

Die von Earborn ⁷²⁾ beschriebene Vorschrift wurde wie folgt geändert: Eine Lösung aus 10 g (40 mmol) 9-Trimethylsilyl-fluoren in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) wurde mit 7.12 g (40 mmol) NBS und 30 mg Dibenzoylperoxid 45 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom Succinimid ab, engte am Rotationsverdampfer ein und wusch den Rückstand mit 50 ml Pentan: 12.4 g (98%) vom Schmp. 133-134°C (Lit. ⁷²⁾: 134.5°C).

NMR: τ = 10.1 (s) und 2.9-2.2 (m) im Verhältnis 9:8.

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther 118:

3.4 g (10.7 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren und 1.8 g (6.2 mmol) Silbersulfat wurden mit 8 ml Benzylalkohol 20 min bei 80-85°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml "Äther, trennte vom Silberbromid ab und wusch 3 mal mit H₂O. Nach dem Einengen i.Vak. wurde der Rückstand aus "Äthanol kristallisiert: 3.4 g (91%) vom Schmp. 98°C.

IR (Film): 3100-2900, 1950, 1610, 1450, 1255, 1085 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.1 (s), 6.0 (s) und 3.0-2.1 (m) im Verhältnis
9:2:13.

C₂₁H₂₄OSi (344.54) Ber. C 80.19 H 7.02

Gef. C 80.44 H 6.84

(9-Benzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 117:

a) Durch Umlagerung von 156: 2 g 118 wurden unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr 5 h bei 185°C thermolysiert. Man verdünnte mit 20 ml pentan, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 1.98 g (99%) eines "Öls, welches beim Stehen kristallisierte: Schmp. 56°C. Thermolysen in Benzyl führten zu ähnlichen Ergebnissen.

IR (KBr): 3080-2900, 1940, 1600, 1490, 1450, 1250, 1085 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.4 (s), 6.95 (s) und 3.6-2.4 (m) im Verhältnis
9:2:13.

C₂₁H₂₄OSi (344.54) Ber. C 80.19 H 7.02

Gef. C 79.86 H 7.03

b) Durch Silylierung von 9-Benzyl-fluorenol: 1 g (3.7 mmol)

9-Benzyl-fluorenol wurden mit 1.5 g BSA 3 h bei 80°C gerührt.

Man engte ein, nahm in Pentan auf und kühlte auf -78°C ab.

Das ausgefallene Acetamid wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert: 900 mg (71%) vom Schmp. 56°C. Spektrale Eigenschaften wie bei a).

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-p-methylbenzyl-äther 119:

Die Mischung aus 1.5 g (4.7 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren, 800 mg (4.8 mmol) Silberacetat und 3 g p-Methylbenzylalkohol wurden 20 min bei 95°C gerührt. Man verdünnte mit 40 ml Pentan, filtrierte vom Silberbromid ab und wusch das Filtrat mehrmals mit H₂O. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde eingengt und der Rückstand aus Methanol kristallisiert: 1.2 g (71%) vom Schmp. 68°C.

IR (KBr): 3100-2840, 1940, 1510, 1440, 1240, 1050 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.03 (s), 7.6 (s), 6.0 (s) und 3.0-2.1 (m) im Verhältnis 9:3:2:13.

C₂₄H₂₆OSi (358.54) Ber. C 80.40 H 7.31

Gef. C 80.10 H 7.30

(9-p-Methylbenzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 120:

1 g 157 wurde unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr 5 h bei 185°C thermolysiert. Man verdünnte mit 20 ml Pentan, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 980 mg (98%) eines Öls.

IR (Film): 3150-2850, 1925, 1620, 1520, 1460, 1310, 1260, 1090 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.7 (s), 8.4 (s), 7.2 (s) und 3.0-2.1 (m) im Verhältnis 9:3:2:12.

$C_{24}H_{26}OSi$ (358.54) Ber. C 80.40 H 7.31

Gef. C 80.36 H 7.25

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-p-methoxybenzyl-äther 121:

Die Mischung aus 2 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren, 1.3 g (7.9 mmol) Silberacetat und 3 ml p-Methoxybenzylalkohol wurden 20 min bei 90° gerührt. Man nahm in 40 ml Äther auf, filtrierte vom Silberbromid ab und engte ein. Der Rückstand wurde mit Petroläther (40-60°C) über 80 g Kieselgel chromatographiert: 0.5 g noch teilweise verunreinigtes Produkt. Kristallisation aus Methanol ergab 300 mg (13%) vom Schmp. 73.5°C.

IR (Film): 3150-2800, 1620, 1520, 1455, 1250, 1040 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.1 (s), 6.2 (s), 6.0 (s) und 3.4-2.1 (m) im Verhältnis 9:3:2:12.

$C_{24}H_{26}O_2Si$ (374.54) Ber. C 76.96 H 7.00

Gef. C 76.56 H 6.84

(9-p-Methoxybenzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 122:

0.5 g 158 wurden in 1 ml Benzol gelöst und im geschlossenen Rohr unter Stickstoff 5 h bei 180°C thermolysiert. Man verdünnte mit 20 ml Pentan, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 490 mg (98%) eines Öls.

IR (Film): 3150-2800, 1730, 1620, 1520, 1460, 1260, 1110, 1090, 1040 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.5 (s), 7.0 (s), 6.3 (s), 3.5-2.4 (m) im Verhältnis 9:2:3:12.

$C_{24}H_{26}O_2Si$ (374.54) Ber. C 76.96 H 7.00

Gef. C 76.94 H 7.02

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-p-nitrobenzyl-äther 123:

Die Mischung aus 2 g (6.30 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren, 1.6 g (9.6 mmol) Silberacetat und 2 g (13 mmol) p-Nitrobenzylalkohol wurde bei 110°C 40 min gerührt. Man verdünnte mit 60 ml Äther, trennte vom Silberbromid ab und engte das Filtrat ein. Der Rückstand wurde mit Petroläther (40-60°C) über 80 g Kieselgel chromatographiert: 800 mg (33%) vom Schmp. 118.5°C.

IR (KBr): 3050-3000, 2900-2850, 1600, 1520, 1340, 1245, 1060 cm^{-1}

NMR: τ = 10.1 (s), 5.9 (s) und 2.9-1.8 (m) im Verhältnis

9:2:12.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Si}$ (389.51) Ber. C 70.92 H 5.95 N 3.60

Gef. C 70.86 H 5.90 N 3.25

(2-Brom-9-fluorenyl)-benzyläther 125:

310 mg (0.78 mmol) 2.9-Dibrom-9-trimethylsilyl-fluoren und 150 mg (0.48 mmol) Silbersulfat wurden mit 1.5 ml Benzylalkohol 20 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 10 ml Äther, trennte vom Silberbromid ab und wusch 3 mal mit H_2O ! Nach dem Einengen i.Vak. wurde der Rückstand auf Silikagel/ CCl_4 -Säule chromatographiert: dritte Fraktion: 300 mg (90%) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3120-2800, 1600, 1450, 1255, 1060 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.15 (9 H, s), 5.95 (2 H, s), 2.8-2.1 (12 H, m);

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BrOSi}$ (423.436) Ber: C 65.24 H 5.475

Gef. C 65.1 H 5.48

(9-p-Nitrobenzyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-äther 124:

500 mg 159 wurden unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 7 h bei 186°C thermolysiert. Man nahm in 20 ml Pentan auf, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 480 mg (96%) eines Öls.

IR (Film): 3150-2900, 1945, 1605, 1515, 1460, 1350, 1260,
1090 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.4 (s), 6.8 (s) und 3.1-1.8 (m) im Verhältnis
9:2:12.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ (389.51) Ber. C 70.92 H 5.95

Gef. C 70.82 H 5.88

9-Äthylⁿdimethylsilylfluoren:

Zu einer Lösung von 9.8 g (59 mmol) Fluoren in 130 ml Äther tropfte man 95 ml einer 0.62 M Butyllithium/Pentan-Lösung und rührte 3 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 7.2 g (59 mmol) Äthylⁿdimethylsilylchlorid wurde 2 h gerührt und auf 50 ml einer 10% NH_4Cl -Lösung gegossen. Die ätherische Phase wurde mit H_2O gewaschen und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Methanol kristallisiert: 13.5 g (69%) vom Schmp. 60-61°C.

IR (KBr): 3050-3000, 2950-2850, 1440, 1250, 1045 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.2 (s), 9.8-9.2 (m), 6.38 (s) und 3.1-2.2 im
Verhältnis 6:5:1:8.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Si}$ (252.44) Ber. C 80.90 H 7.99

Gef. C 81.25 H 7.95

9-Brom-9-äthylⁿdimethylsilyl-fluoren:

Die Mischung aus 4.2 g (16.7 mmol) 9-Äthylⁿ-dimethylsilyl-fluoren, 3.3 g (18.5 mmol) NBS und 15 mg Benzylperoxid in

60 ml CCl_4 wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Man filtrierte vom Succinimid ab, behandelte mit Aktivkohle und engte ein: 5.3 g (95%) eines gelben Öls.

IR (Film): 3100-2860, 1950, 1455, 1250 cm^{-1} ;

NMR: $\tau = 10.0$ (s), 9.8-9.2 (m), 3.2-2.2 (m) im Verhältnis 6:5:8.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrSi}$ (331.35) Ber. C 61.62 H 5.79

Gef. C 61.53 H 5.76

(9-Äthyldimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther 127:

2.7 g (8.1 mmol) 9-Brom-9-äthyldimethylsilyl-fluoren und 1.50 g (4.8 mmol) Silbersulfat wurden mit 6 ml Benzylalkohol 20 min bei 85°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Äther, trennte vom Silberbromid ab und wusch 3 mal mit H_2O . Nach dem Einengen i.Vak. wurde der Rückstand aus Methanol kristallisiert: 2.5 g (86%) vom Schmp. 58°C.

IR (Film): 3100-2800, 1450, 1250, 1200, 1050-1030 cm^{-1} ;

NMR: $\tau = 10.25$ (6 H, s), 9.75-9.2 (5 H, m), 6.2 (2 H, s), 3.2-2.4 (13 H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (358.538) Ber. C 80.39 H 7.31

Gef. C 79.95 H 7.28

(9-Benzyl-9-fluorenyl)-äthyldimethylsilyl-äther 128:

Eine Lösung von 500 mg 127 in 2 ml abs. Benzol wurde unter Stickstoff in einem Glasrohr eingeschmolzen und 2 h bei 196°C thermolysiert. Nach dem Einengen i.Vak. gewann man 500 mg (100%) zähes, farbloses Öl.

IR (Film): 3150-2800, 1460, 1260, 1120, 1095 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.5 (6 H, s), 10.25-9.2 (5 H, m), 6.95 (2 H, s),
3.3-2.4 (13 H, m);

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}$ (358.538) Ber. C 80.39 H 7.31

Gef. C 79.99 H 7.31

Umlagerungsgeschwindigkeit 127 $\rightarrow$ 128:

0.3 M Lösung von 127 in abs. Benzol wurde unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Thermostat bei 196°C thermolysiert. An Hand des Verhältnisses der NMR-Integralen von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Protonen in 127 ($\tau_{\text{in Benzol}}$ 10.7) bzw. 128 ($\tau_{\text{in Benzol}}$ 10.95) in 10, 20 und 30 min konnte man die Umlagerungsgeschwindigkeit ermitteln: $k_{196,0^\circ\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

(Diphenyl-trimethylsilyl)-methyl-benzyl-äther 160:

2.5 g (7.8 mmol) Brom-diphenyl-trimethylsilyl-methan und 1.5 g (8.9 mmol) Liberacetat wurden mit 1.0 g (9.2 mmol) Benzylalkohol 20 min bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 100 ml "Äther, trennte vom Silberbromid ab, wusch 3 mal mit H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Der "Äther wurde auf dem Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand reinigte man durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Benzol): 2.4 g (88%) zähes, farbloses Öl.

IR (Film): 3120-2800, 1740, 1605, 1500, 1450, 1255, 1100-
1010 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.0 (9 H, s) 5.9 (2 H, s) 3.2-2.6 (15 H, m);

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}$ (346.551) Ber. C 79.71 H 7.56

Gef. C 79.93 H 7.45

(Benzyl-diphenyl)methyl-trimethylsilyl-äther 161:

Eine Lösung von 500 mg 160 in 2.5 ml abs. Benzol wurde 8 h bei 215°C thermolysiert. Nach dem Einengen gewann man 495 mg (99%) eines farblosen Öls.

IR (Film): 3150-2850, 1670, 1610, 1505, 1460, 1260, 1110,
1080 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.25 (9 H, s); 6.6 (2 H, s); 3.55-2.8 (15 H, m);

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (346.55) Ber. C 79.71 H 7.56

Gef. C 79.60 H 7.65

7.3.2. Kreuzungsversuche

Wanderung der Silylgruppe

Eine 1:1 molare Mischung aus 125 und 127 (in Benzol) wurde bei 190°C 2 h im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen thermolysiert (Ausgangsverbindungen wurden vollständig abreagiert). Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Im Massenspektrum waren keine Molpeaks zu sehen, daher mußte man die Thermolyse-Produkte an Hand der Bruchstücke (Molekulargewicht weniger Benzylgruppe) analysieren. Im Falle der intermolekularen Wanderung der Silylgruppen müßte der Peak von dem Bruchstück des Kreuzungsproduktes 162 bei 331 bzw. $333 + 14 = 345$ bzw. 347 Masseneinheiten zu erkennen sein. Das Spektrum zeigte jedoch im Bereich 345 bzw. 347 nicht die Spur eines Peaks. Daher wandert die Silylgruppe 100% intramolekular.

7.3.3. Radikalabfangreaktionen

a) Thermolyse von 118 in Cumol:

Eine Lösung von 35 mg ($1.01 \cdot 10^{-4}$ Mol) 118 in 0.8 ml Cumol wurde 25 min bei 210°C (Ausgangsverbindung war vollständig abreagiert) thermolysiert. Das Thermolysat wurde gaschromatographisch (Gaschromatograph Perkin-Elmer F 21, Säule 5% SE 30) analysiert. Mit Hilfe von Benzol als innerer Standard konnte man durch Integrieren der Peak-Flächen von Benzol bzw. Toluol die entstehende Menge von Toluol ermitteln: 1.9 mg $\approx$ 20% Abfang von Benzylradikalen.

b) Thermolyse von 118 in Gegenwart von Benzochinon:

0.3 M Lösungen von 118 (in Benzol) wurden in Gegenwart von Benzochinon bei 185°C thermolysiert. Im NMR-Spektrum war neben dem Trimethylsilyl-Peak des Umlagerungsproduktes 117 ein neuer Trimethylsilyl-Peak zu erkennen. Tab. 14 enthält die Ergebnisse der Abfangversuche (vgl. Abb. 4).

<u>[Mol Benzochinon]/[Mol 118]</u>	<u>% Abfang</u>
0.0	0
0.2	21
0.4	39
0.8	79
1.0	83
1.4	85
40.0	84

Tab. 14 Abfang der Benzyl-Radikale bei der Umlagerung 118 $\rightarrow$ 117.

7.3.4. Aktivierungsparameter

0.2-0.3 M Lösungen von 118, 119, 121 und 123 (in Benzol) wurden unter Stickstoff in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Man thermolysierte bei verschiedenen Temperaturen im Bereich 160-206°C (4 Meßtemperaturen bzw. Punkte) und verfolgte den zeitlichen Ablauf der Reaktion (NMR-spektroskopisch) durch Integration der Trimethylsilyl-Peaks. Mit Hilfe der Arrhenius- bzw. Eyring-Gleichung wurden die Aktivierungsparameter ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt (s. S. 58).

7.3.5. Hammett-Diagramm

Aus den Arrhenius-Diagrammen von 118, 119, 121 und 123 entnahm man die Geschwindigkeitskonstanten bei 185.0°C, deren Logarithmen in dem Hammett-Diagramm (s. Abb. 5, S. 66) gegen die entsprechenden σ -Werte aufgetragen sind.

Benzyläther	$k \cdot 10^4$
<u>118</u>	2.80
<u>119</u>	4.20
<u>121</u>	6.20
<u>123</u>	0.57

Tab. 15 Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von Benzyläther bei 185.0°C (k_{rel} -Werte s. Tab. 10, S. 66).

7.3.6. Lösungsmittelleffekte

Die Geschwindigkeit der Umlagerung 118 → 117 wurde bei 174.1°C in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen. Tab. 16 enthält die Ergebnisse (vgl. k_{rel} -Werte in Tab. 2, S. 59).

<u>Lösungsmittel</u>	<u>$k \cdot 10^4$</u>
Benzol	1.12
o-Dichlorbenzol	1,65
Propylencarbonat	8.80

Tab. 16

7.3.7 Darstellung und thermisches Verhalten von

(9-tert-Butyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther 138:

Zur Lösung von 1.5 g (6.3 mmol) 9-tert-Butyl-fluorenol in 15 ml "Äther tropfte man bei 0°C 3.5 ml einer 1.8 M n-Butyllithium/=Pentan-Lösung zu. Nach 10 min wurden 40 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid zugegeben und die Lösung noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlte auf 10°C ab und tropfte 1.6 g (9.35 mmol) Benzylbromid zu und kochte noch 2 h unter Rückfluß ("Äther siedete). Die abgekühlte Lösung wurde mit 100 ml "Äther verdünnt und 3 mal mit H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in heißem Methanol (25 ml) aufgenommen und mit Aktivkohle behandelt. Man engte das Filtrat

auf die Hälfte des Volumens ein und isolierte die nach dem Abkühlen ausgefallenen Kristalle: 1.5 g (72%) vom Schmp. 99°C.

IR (Nujol, Hexachlorbutadien): 3150-2800, 1460, 1090 cm^{-1} ;

NMR: τ = 9.0 (9 H, s); 6.05 (2 H, s); 2.2-3.0 (13 H, m).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$ (328.432) Ber. C 87.8 H 7.37

Gef. C 87.81 H 7.39

0.2-0.3 M Benzol-Lösung von 138 wurde im geschlossenen Gefäß 24 h bei 196°C erhitzt. Laut NMR-Spektrum war keine Reaktion eingetreten. Dieselbe Lösung von 138 wurde wie oben beschrieben 96 h bei 240°C thermolysiert. Das NMR-Spektrum zeigte, daß 138 auch unter diesen Bedingungen unverändert blieb.

7.3.8. Darstellung und thermisches Verhalten von

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-methyl-äther 150:

2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilylfluoren und 1.0 g Silbersulfat wurden mit 5 ml wasserfreiem Methylalkohol 25 min unter Rückfluß gekocht. Man verdünnte mit 50 ml Äther, trennte vom Silberbromid ab, wusch 3 mal mit H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Nach dem Einengen auf dem Rotationsverdampfer wurde der schon kristalline Rückstand von Methyl sauber umkristallisiert: 1.6 g (94%) vom Schmp. 60-61°C.

IR (KBr): 3080-2800, 1560-1390, 1250, 1200, 1060 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.2 (9 H, s); 7.15 (3 H, s); 2.2-2.9 (8 H, m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (268.437) Ber. C 76.06 H 7.51

Gef. C 75.90 H 7.34

0.3 M Benzol-Lösung von 150 wurde im geschlossenen Gefäß 24 h bei 196°C erhitzt. Die Analyse des NMR-Spektrums zeigte, daß keine Reaktion eingetreten war.

7.4. Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryläther:

(9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-furfuryläther 152:

2.0 g (6.3 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilylfluoren und 1.2 g (7.1 mmol) Silberacetat wurden mit 10 ml Furfurylalkohol 80 min bei 8 gerührt. Man extrahierte das Reaktionsgemisch drei mal mit 60 ml Pentan, filtrierte von dem Pentan-Extrakt das Silberbromid ab, wusch 3 mal mit H₂O und trocknete über Na₂SO₄. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Al₂O₃/CCl₄): 1.5 g (71%) farbloses Öl.

IR (Film): 3400, 3080, 2980, 1895, 1660, 1450, 1255, 850 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.1 (9 H, s); 6.0 (2 H, s); 3.70-4.0 (2 H, m);

2.05-2.75 (9 H, m).

C₂₁H₂₂O₂Si (334.476) Ber. C 75.40 H 6.60

Gef. C 75.45 H 6.40

(9-Furfuryl-9-fluorenyl)-trimethylsilyläther 153:

500 mg (1.5 mmol) von 152, gelöst in 2.5 ml wasserfreiem Benzol, wurden unter Stickstoff in einem eingeschmolzenen Glasrohr 80 min bei 200°C thermolysiert. Man verdünnte das Thermolysat mit 5 ml Benzol, reinigte an 2 cm langer Al₂O₃ neutral-Säule und engte ein: 480 mg (95%) farbloses Öl.

IR (Film): 3100-2700, 1595, 1455, 1255, 1090 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.4 (9 H, s); 6.7 (2 H, s); 4.18 (1 H, d); 3.85 (1 H, m); 2.25-2.90 (9 H, m).

$C_{21}H_{22}O_2Si$ (334,476) Ber. C 75,40 H 6,60

Gef. C 75,23 H 6,59

7.4.1. Umlagerungsgeschwindigkeit der Umlagerung 152 $\rightarrow$ 153

Die Geschwindigkeitskonstante wurde wie bei 127 $\rightarrow$ 128
(s. S. 92) bei 190,5°C ermittelt: $k_{190,5^\circ C} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$.

2-(9-Fluorenylidene-methyl)-furan 154:

Man thermolysierte die Benzollösung (vgl. S. 98, 153) 3h bei 200°C.
Nach Behandlung mit Aktivkohle wurde Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Rückstand 340 mg (93%) gelbes Öl von unbekanntem 2-(9-Fluorenylidene-methyl)-furan 154.⁶⁰⁾

IR (Film): 3650-3250, 3200-2900, 1630, 1540, 1440, 1300, 1290,
1015 cm^{-1} .

7.5. Darstellung und Thermolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-cinnamyläther 155

2,0 g (6,3 mmol) 9-Brom-9-trimethylsilylfluoren wurden mit
3,0 g (22,3 mmol) Zimtalkohol und 1,5 g (9 mmol) Silberacetat
20 min bei 90°C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Äther, filtrierte vom Silberbromid ab, wusch 3 mal mit H_2O , trocknete
über Na_2SO_4 und engte ein. In dem Rohprodukt befand sich außer
150 noch Zimtalkohol, daher wurde das Rohprodukt an der Silikagelsäule/Ligroin gereinigt. So gewonnenes Öl von 150 wurde aus
Äthanol umkristallisiert: 1,3 g (56%) vom Schmp. 116°C.

IR (KBr): 3100-2800, 1500, 1240, 1193, 1040 cm^{-1} ;

NMR: τ = 10.1 (9 H, s); 6.35 (2 H, d); 3.4-4.0 (2 H, m);
2.2-2.9 (13 H, m).

C₂₅H₂₆OSi (370.575) Ber. C 81.03 H 7.07

Gef. C 80.7 H 7.06

(9-Cinnamyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyläther 156:

0.4 g (1.35 mmol) von 155 wurden in 2 ml abs. Benzol gelöst, unter hochgereinigtem N₂ in einem ausgeheizten Glasrohr eingeschmolzen und 160 min bei 180°C pyrolysiert. NMR-Analyse ergab 98% Umlagerungsprodukt 156 plus 2% Cinnamylidenfluoren. Die thermolysierte Benzollösung wurde mit Aktivkohle behandelt (Abfärbung), nach dem Einengen gewann man zähes farbloses Öl, das nur 156 enthielt.

IR (Film): 3150-2850, 1610, 1460, 1260, 1100, 1020, 970,
850 cm⁻¹;

NMR: τ = 10.4 (9 H, s); 7.25 (2 H, t); 3.95 (2 H, t);
2.4-3.1 (13 H, m).

C₂₅H₂₆OSi (370.575) Ber. C 81.03 H 7.07

Gef. C 80.8 H 6.95

7.5.1. Umlagerungsgeschwindigkeit der Umlagerung 155 → 156

Die Geschwindigkeitskonstante wurde wie bei Umlagerung 127 → 128 (s. S. 92) bei 178.2°C ermittelt:

$$k_{178.2^{\circ}\text{C}} = 3.12 \cdot 10^{-4} [\text{sec}^{-1}].$$

9-Cinnamylidenfluoren 157:

Thermolysiert man die gleiche Benzollösung von 155 wie bei der Darstellung von 156 340 min, so erhält man nach Einengen i. Vak.

100% Ausbeute von bekanntem 157: gelbe Kristalle, Schmp. 155°C. Zeitlicher Ablauf der Reaktion 156 → 157 s. Tab. 11, S. 71.

7.6. Photolyse von (9-Trimethylsilyl-9-fluorenyl)-benzyl-äther 118

Die Lösung von 1 g (2.9 mmol) 118 in 200 ml abs. Cyclohexan wurde in einer Pyrexapparatur 6 h mit UV-Lampe (HPK 125 Brenner) belichtet. Nach Abdestillieren von Cyclohexan wurden die Photolyse-Produkte durch Chromatographieren mit einer Trockensäule (Kieselgel/CCl₄) isoliert und bestimmt. Aus dem NMR-Spektrum des Rohproduktes konnte man die molare Zusammensetzung des Photolysates berechnen. In Tab. 17 sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Verbindung	Mol %
Ausgangsverbindung <u>118</u>	18
9-Trimethylsilylfluoren	41
Benzylalkohol	29
Benzaldehyd	12

Tab. 17 Molare Zusammensetzung des Photolysates.

Literaturverzeichnis

- 1) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
- 2) "Übersichten: N.T.Anh, "Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1972; G.Maier, "Valenzisomerisierungen", Verlag Chemie, Weinheim 1972; D.Seebach, Fortschr.Chem.Forsch. 11, 177 (1969).
- 3) E.Heilbronner und H.Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 4) K.Fukui, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 1 (1970).
- 5) M.J.S.Dewar, Angew.Chem. 83, 859 (1971).
- 6) H.E.Zimmerman, Acc.Chem.Res. 4, 272 (1971).
- 7) W.T.A.M. van der Lugt und L.J.Oosterhoff, Chem.Comm. 1235 (1968); W.J.Hart; J.J.C.Mulder und J.L.Oosterhoff, J.Amer. Chem.Soc. 94, 5724 (1972).
- 8) Zit. 1), S.865.
- 9) R.Hoffmann, persönliche Mitteilung an M.T.Reetz, 3.1.72.
- 10) W.A.Goddard III, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7521 (1970).
- 11) M.T.Reetz, Angew.Chem. 84, 161 (1972); 84, 163 (1972).
- 12) M.T.Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).
- 13) M.T.Reetz, Angew.Chem. 86, 416 (1974).
- 14) R.Hoffmann, Helv.Chim.Acta 55, 67 (1972).
- 15) C.A.Grob und S.Winstein, Helv.Chim.Acta 92, 782 (1952).
- 16) D.H.Barton und E.Miller, J.Amer.Chem.Soc. 72, 1066 (1950).
- 17) P.L.Barilli, G.Bellucci, G.Berti, F.Marioni, A.Marsili und I.Morelli, Chem.Comm. 1437 (1970).
- 18) D.H.R.Barton und S.Prabhakar, J.Chem.Soc. Perkin I, 781 (1972).
- 19) D.H.R.Barton, J.P.Poyster und P.G.Sammes, J.C.S.Perkin I, 53 (1972); R.G.Pews und R.A.Davis, J.C.S.Chem.Comm. 269 (1973); D.B.Denney, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1706 (1955);

- R.J.Stoodley, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3439 (1973).
- 20) J.F.King und R.G.Pews, Can.J.Chem. 43, 847 (1965).
- 21) W.W.Richards und J.H.Richards, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1498 (1969).
- 22) R.Criegee, Liebigs Ann.Chem. 560, 127 (1948).
- 23) M.J.S.Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, 75 (1966); H.E. Zimmerman, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1563, 1566 (1966).
- 24) R.Hoffmann, Helv.Chim.Acta 55, 67 (1972).
- 25) M.Szwarc, in "Peroxide Reaction Mechanism", J.O.Edwards, Herausgeber Interscience Publishers 1961.
- 26) P.J.Robinson und K.A.Holbrook, "Unimolecular Reactions", Wiley-Interscience, New York 1972.
- 27) A.G.Harrison und E.G.Jones, Can.J.Chem. 43, 960 (1965); A.N.H.Yeo, Chem.Comm. 1154 (1970).
- 28) T.W.Bentley und R.A.W.Johnstone, Adv.Phys.Org.Chem. 8, 151 (1970).
- 29) R.C.Dougherty, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5780 (1968); R.A.W.Johnstone und S.D.Ward, J.Chem.Soc. (C), 1805 (1968).
- 30) E.A.V.Ebsworth, in "The Bond to Carbon", A.G.McDiarmid, Herausgeber Marcel Dekker, New York 1968.
- 31) A.G.Brook, Acc.Chem.Res. 7, 77 (1974).
- 32) M.Plachky, unveröffentlicht.
- 33) E_T -Wert = 46.6; s. auch C.Reichardt, "Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 34) W.N.White und E.T.Wolfarts, J.Org.Chem. 35, 2196 (1970); S.G.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4285 (1961); K.Mislow, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2100 (1970).

- 35) R.Huisgen, in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", E.Müller, Herausg., Bd. III/1, Stuttgart 1955; K.Schwetlick, "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 36) M.T.Reetz, Habilitationsschrift 1974.
- 37) Houben-Weyl 4/3, S. 115 (1971); J.Amer.Chem.Soc. 87, 2763 (1965).
- 38) Makosza-Übersicht: Synthesis 441, (1973); Tetrahedron Letters 1461 (1972) und 1367 (1973).
- 39) W.Kirmse und M.Kapps, Chem.Ber. 101, 994 (1968); W.Ando, K.Konishi, T.Hagiwara und T.Migita, J.Amer.Chem.Soc. 96, 1601 (1974).
- 40) A.G.Brook und P.J.Dillon, Can.J.Chem. 47, 4347 (1969); dort weitere Literatur.
- 41) C.Earborn und R.W.Bott, in "The Bond to Carbon", A.G. McDiarmid Herausg., Marcel Dekker, New York 1968.
- 42) N.M.Sergeyev, G.I.Avramenko, A.V.Kisin, V.A.Korenevsky und Y.A.Ustynyuk, J.Organomet.Chem. 22, 55 (1971).
- 43) D.H.O'Brien und C.P.Hrung, J.Organomet.Chem. 27, 185 (1971).
- 44) A.J.Ashe III, Tetrahedron Letters 2105 (1970).
- 45) R.West und B.Bichlmeier, J.Amer.Chem.Soc. 94, 1649 (1972).
- 46) A.G.Brook, Acc.Chem.Res. 7, 77 (1974).
- 47) T.J.Pannovia, W.T.Collins und J.J.Howe, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4544 (1970).
- 48) C.Earborn, "Organosilicon Compounds", Butterworths, London 1960.

- 49) R.Corrui und M.Henner-Leard, J.Organomet.Chem. 64,
351 (1974); E.L.Muetterties, W.Mahler und R.Schmützler,
Inorg.Chem. 2, 613 (1963).
- 50) J.R.Chipperfield und R.H.Prince, J.Chem.Soc. 3567 (1963);
A.G.McDiarmid, "The Bond to Carbon", Marcel Dekker,
New York 1968; C.Glidewell, Inorg.Chim.Acta Rev. 7, 69
(1973).
- 51) A.Haas, Angew.Chem. 77, 1066 (1965); Angew.Chem., Int.
Ed. Engl. 4, 1014 (1965).
- 52) M.T.Reetz und M.Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 2909.
- 53) J.Bargon, H.Fischer und U.Johnson, Z.Naturforsch. 22a,
1551 (1967).
- 54) A.R.Lepley und G.L.Closs, "Chemically Induced Magnetic
Polarization", Wiley-Interscience, New York 1973.
- 55) G.Wittig, H.Döser und I.Lorenz, Liebigs Ann.Chem. 562,
192 (1949).
- 56) M.T.Reetz und M.Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 797.
- 57) M.J.Mobra und E.Ariza, An.Real.Soc.Espan.Fis.Chim.,
Ser.B. 56, 851 (1960).
- 58) K.Kwart, S.F.Sarner und J.Slutsky, J.Amer.Chem.Soc.
95, 5234 (1973).
- 59) J.K.Kochi, "Free Radicals", Wiley-Interscience, New York
1973.
- 60) J.E.Leffler, R.D.Faulkner und C.C.Petropoulos, J.Amer.
Chem.Soc. 80, 5435 (1958).
- 61) W.G.Bentrude und J.C.Martin, J.Amer.Chem.Soc. 84,
1561 (1962).
- 62) M.T.Reetz, Habilitationsschrift S. 68.

- 63) C.Rüchardt, Angew.Chem. 82, 845 (1970).
- 64) P.D.Bartlett und C.Rüchardt, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1756 (1959).
- 65) C.Rüchardt und H.Böck, Chem.Ber. 100, 654 (1967).
- 66) L.M.Stock und H.C.Brown, Adv.Phys.Org.Chem. 1, 35 (1963).
- 67) C.G.Swain, W.H.Stockmayer und J.T.Clarke, J.Amer.Chem.Soc. 72, 5426 (1950).
- 68) L.D.Kispert, R.G.Quijano, C.U.Pittman jr., J.Org.Chem. 24, 3837 (1971).
- 69) Dokumentation der Molekülspektroskopie (1967)
Formel-Liste LX, Nr. 12757.
- 70) R.Calas, J.Dunogues et. C.R.Akad.Sci.Paris Ser. C, 269 (1969) 412.
- 71) H.Gilman, R.A.Benkeser und G.E.Dunn, J.Amer.Chem.Soc. 72, 1689 (1950).
- 72) C.Earborn und R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1420 (1955).

Lebenslauf

Am 27. Januar 1947 wurde ich als zweiter Sohn des Postbeamten Bohumil Kliment und seiner Frau Milada, geborene Hadraba in Böhmisches Leipa, Tschechoslowakei, geboren.

1949:	Umzug nach Prag
1953-1962:	Neunjährige Grundschule Prag
1962-1966:	Mittlere Industrieschule für Kerntechnik (Spezialisierung: Kernchemie) in Prag
Juni 1966:	Fachabitur
1966-1971:	Chemisch-Technologische Hochschule in Prag
Juni 1971:	Nach der Anfertigung der Diplomarbeit, Chemie-Diplom-Ingenieur-Staatsexamen an dem Lehrstuhl für Organische Technologie in Prag
August 1971 -	
Mai 1972:	Selbstständiger Fachreferent im Patentamt in Prag
Dezember 1971:	Heirat mit Christa Steinhoff; Deutsche Staatsangehörige
August 1972:	Einwanderung in die Bundesrepublik Deutsch- land
Oktober 1973:	Geburt unserer Tochter Alexandra
Januar 1973 -	Anfertigung der vorliegenden Arbeit im
Juni 1975:	Fachbereich Chemie der Philipps-Universi- tät Marburg/L unter Leitung von Herrn Doz. Dr. M.T. Reetz

